

SERIE A, N° 2144

N° D'ORDRE :

1275

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Léon LORTIE

Licencié ès sciences.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE CÉRIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN.. *Président.*

JEAN PERRIN. } *Examineurs.*
P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SERIE A, N° 2144

N° D'ORDRE :

1275

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Léon LORTIE

Licencié ès sciences.



1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE CÉRIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1930** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN.. *Président.*

JEAN PERRIN. }
P. JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE. } A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.

<i>Professeurs</i>	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.		
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.		
E. BLAISE.....	Chimie organique.		
P.-A. DANGEARD..	Botanique.		
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		
E. ESCLANGON....	Astronomie.		
E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
A. GUILLET.....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
A. MAUGUIN....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.		
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
G. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
E. DARMOIS....	Physique.	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON.....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage de ma reconnaissance
et de mon admiration.*

A MES MAITRES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

Témoignage de ma vive gratitude.

A MA FEMME ET A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LE CÉRIUM

Par M. LÉON LORTIE

INTRODUCTION

Le cérium se distingue nettement dans le groupe des terres rares par les différents degrés d'oxydation qu'il est susceptible de présenter et par la facilité avec laquelle il peut passer de l'un à l'autre.

Les éléments de cette famille de métaux ne présentent généralement qu'un oxyde stable du type M^2O^3 , sesquioxyde fortement basique. Le cérium donne, lui aussi, un oxyde de formule Ce^2O^3 . Dans l'ordre des basicités décroissantes, il se place entre La^2O^3 et Pr^2O^3 . C'est un oxyde salifiable, dont les sels diffèrent très peu de ceux que donnent les autres éléments du groupe.

Mais si les sels céreux peuvent se conserver longtemps sans s'oxyder, l'oxyde céreux s'oxyde avec la plus grande facilité. On peut l'obtenir, non sans difficultés, en réduisant l'oxyde cérique. Il se transforme très rapidement au contact de l'air en bioxyde.

Celui-ci, CeO^2 , est le seul oxyde stable du cérium. C'est lui que l'on obtient par combustion du métal, et chaque fois que l'on calcine à l'air un sel de cérium dont l'acide est volatil, quel que soit son degré d'oxydation.

Bien que très faiblement basique, l'oxyde cérique est salifiable. Il donne naissance à toute une série de sels n'ayant aucune analogie avec les sels céreux, mais se rapprochant

beaucoup de ceux que fournissent les métaux de la quatrième colonne de la classification périodique des éléments.

Cette particularité que possède le cérium de pouvoir donner deux séries de sels, l'une correspondant à Ce^2O^3 et l'autre à CeO^2 alors que, dans les mêmes circonstances, les autres terres rares demeurent trivalentes, est mise à profit pour la recherche, le dosage et la séparation du cérium. L'existence de nombreux sels cériques basiques insolubles permet de procéder à une séparation rapide, et qui peut être rigoureuse, par l'emploi de méthodes purement chimiques.

Le cérium admet encore d'autres degrés d'oxydation.

Comme les autres terres rares, il peut être bivalent. En effet, les carbures de ces métaux sont du type MeC^2 . M. Allard (1) a montré que ces carbures sont isomorphes de ceux des métaux alcalino-terreux. Les produits de leur décomposition par l'eau sont aussi les mêmes. Récemment, M. Andrieux (2) a pu obtenir des borures de formule MeB^6 , analogues aux borures alcalino-terreux. Il a même pu préparer des borures mixtes de cérium et de calcium. M. Allard a confirmé par l'examen aux rayons X l'isomorphisme de ces borures. Ces composés étant préparés à haute température et en milieu fortement réducteur, nous nous croyons fondés à penser, avec M. Allard, que dans ces circonstances le cérium peut être bivalent.

Dès 1873, P. T. Clève (3) reconnut l'existence d'un peroxyde de cérium CeO^3 . Les travaux de A. Job (4), Engler (5), Baur (6), Pissarrjewski (7) et Meloche (8) ont confirmé cette manière de voir.

A. Job a même entrevu un composé correspondant à un nouvel oxyde CeO^4 . Aucun travail n'a été fait depuis, à ma connaissance, concernant cette combinaison.

Si l'on excepte l'état bivalent qui n'est susceptible d'exister que dans des conditions toutes spéciales, la facilité avec laquelle on peut faire passer le cérium d'un état d'oxydation à un autre est une chose peu commune dans la chimie des

terres rares qui manifeste, par ailleurs, une unité remarquable.

Nous nous trouvons donc avec le cérium en présence d'une chimie très riche, grâce à ses nombreuses valences et aux transformations multiples qu'on peut lui faire subir.

Laissant de côté le cérium^{II} qui ne présente encore que quelques combinaisons isolées, et le cérium^{VIII} dont l'existence demanderait à être confirmée, je rappellerai brièvement les principales propriétés du cérium^{III}, du cérium^{IV} et du cérium^{VI}.

Cérium^{III}. — Le cérium trivalent ne se distingue pas notablement des autres éléments du groupe. Tout comme ceux des autres terres rares, ses sels sont, en milieu acide, analogues aux sels de bismuth, métal avec lequel il présente de nombreux cas d'isomorphisme.

Les relations d'isomorphisme entre les terres rares et le bismuth, indiquées d'abord par Bodman (9), furent développées par MM. G. Urbain et Lacombe (10) qui les utilisèrent pour la séparation des terres rares entre elles. Ces deux auteurs ont continué l'étude de ces analogies, et ils ont pu montrer qu'elles se poursuivent très loin.

Mais le bismuth s'éloigne des terres rares, et en particulier du cérium, par sa faible électro-positivité, ce qui fait qu'il peut donner plus facilement des complexes. L'étude des sels d'acides organiques était surtout intéressante à ce sujet. Le bismuth donne avec les acides-alcools et spécialement avec l'acide tartrique et ses sels, un grand nombre de composés complexes. On n'avait pas encore fait l'étude comparée du tartrate céreux et du tartrate de bismuth.

Les propriétés du tartrate céreux laissaient prévoir des analogies et des différences de comportement que je me suis proposé d'étudier.

Le cérium^{III} se fait remarquer par la tendance de certains de ses sels en solution alcaline à se peroxyder soit sponta-

nément, soit par l'action de l'eau oxygénée. On ne connaissait guère jusqu'à présent que le carbonate et l'acétate qui fussent susceptibles de présenter cette propriété.

Je me suis adressé aux sels d'acides-alcools et d'acides-phénols qui avaient déjà été utilisés par A. Job et ses collaborateurs et par Sénéchal et Colin pour l'oxydation des sels de cobalt et de manganèse.

Cérium^{IV}. — Les sels solubles du cérium quadrivalent sont peu nombreux et peu stables. Si l'oxyde CeO_2 est d'une grande stabilité, l'ion Ce^{++++} est d'une instabilité remarquable. Les sels cériques simples que l'on connaît sont tous insolubles. Les sels du cérium^{IV} qui sont solubles sont complexes.

La tendance à la formation d'ions complexes est très nette dans les cas du sulfate, du nitrate, du carbonate et de quelques sels d'acides organiques. Les produits d'hydrolyse de ces différents sels sont nombreux. Ils ont donné lieu à maintes controverses. Nombre d'entre eux n'avaient pas encore été étudiés.

Ces sels, instables en solution aqueuse, sont au contraire d'une grande stabilité en présence d'un excès d'acide pour les uns ou d'un excès d'alcali pour les autres. On a pu mettre en évidence, pour certains d'entre eux, l'existence d'ions complexes. C'est ainsi que Meyer et Jacoby (11) ont montré qu'en électrolysant une solution alcoolique de nitrate cérique, un ion coloré qui peut être $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{--}$, émigre vers l'anode.

L'existence des acides cërïchlorhydrique et cërï sulfurique, quoique fort probable, n'a pas encore été suffisamment démontrée. La solubilité bien connue des sels cériques dans les solutions de carbonates alcalins ou de sels alcalins d'acides-alcools n'avait pas été étudiée jusqu'ici.

Je me suis attaché à cette étude en me basant surtout sur les analogies qui existent entre le cérium^{IV} et quelques

autres métaux quadrivalents, en particulier le thorium et le zirconium avec lesquels il présente de nombreux cas d'isomorphisme.

Différents auteurs, entre autres, Cuttica et Tocchi (12), Fernandès (13), Cuttica et Buonamici (14), Scagliarini (15) se sont occupés de cette question. Les recherches de ces auteurs ont démontré l'isomorphisme très étroit des sulfates de cérium^{IV}, de thorium et de zirconium ; des cérinitrates alcalins et magnésiens et des thorinitrates correspondants ; des acétylacétonates de cérium^{IV} et de thorium.

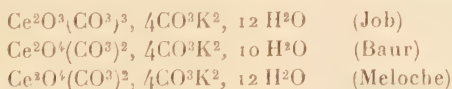
De plus, Goldschmidt et Thomassen (16) ont montré que les oxydes naturels et synthétiques CeO^2 , ThO^2 et UO^2 sont isomorphes, les atomes métalliques étant disposés en réseaux cubiques à faces centrées.

Ces nombreux cas d'isomorphisme nous donnent une juste idée de la parenté très étroite qui relie le cérium^{IV} à ces métaux, et ils justifient la place qu'on accorde généralement au cérium dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments.

Cérium hexavalent. — Les sels connus du cérium^{VI} sont peu nombreux : quelques carbonates doubles de cérium^{VI} et de métaux alcalins.

Reconnue par Clève (3), l'existence du peroxyde CeO^3 fut confirmée par les travaux de A. Job qui réussit à obtenir un carbonate double cristallisé et à mettre en évidence la formation de ce peroxyde aux dépens de l'oxygène de l'air.

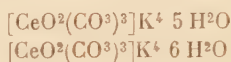
On connaît trois percéricarbonates de potassium :



Les deux derniers ne diffèrent que par leur état d'hydratation.

Meloche a aussi pu préparer les percéricarbonates de sodium, de césium et de rubidium.

Les sels obtenus par Baur et par Meloche peuvent se formuler plus simplement :



On fait apparaître ainsi le radical CeO^2 , analogue à UO^2 qui peut donner des uranylcarbonates du même type que les percéricarbonates de Baur et de Meloche, que l'on pourrait appeler percérylcarbonates de potassium. L'uranylcarbonate de potassium $[\text{UO}^2(\text{CO}^3)^3]\text{K}^4$ est anhydre. Il ne s'obtient qu'aux environs de 100° . On ne peut donc le préparer dans les mêmes conditions que les carbonates percériques que l'action de la chaleur décompose.

Cette analogie des formules des carbonates de CeO^2 et de UO^2 ainsi que l'isomorphisme de CeO^2 et de UO^2 laissent pressentir que ces analogies peuvent être multipliées.

Les sels percériques et leurs solutions sont rouges. On ne peut obtenir de solutions percériques stables qu'en milieu alcalin, et à la condition qu'il n'y ait pas d'accepteur susceptible de les réduire soit à l'état cérrique, soit même à l'état céréux. Les acides décomposent les sels de peroxyde de cérium en dégageant de l'eau oxygénée, puis de l'oxygène, et en les réduisant à l'état céréux.

Guidées par ces connaissances déjà acquises sur les différents états d'oxydation du cérium, mes recherches ont porté sur les sels céréux, cérriques et percériques, et sur les transformations des sels céréux ou cérriques en sels percériques.

J'ai étudié la formation de complexes cérriques avec les carbonates alcalins et avec quelques sels alcalins d'acides organiques.

J'ai aussi étudié les propriétés chimiques du tartrate céréux et je les ai comparées à celles du tartrate de bismuth, ce qui m'a permis d'isoler un certain nombre de composés inconnus jusqu'ici et de trouver un nouveau milieu pour la peroxydation du cérium.

Poursuivant l'étude des analogies entre le cérium^{iv} et les autres métaux quadrivalents, j'ai mis en évidence quelques nouveaux cas d'isomorphisme entre le cérium^{iv} et le thorium.

De là la division de ce travail :

I. L'étude des combinaisons du cérium quadrivalent avec le gaz carbonique et les carbonates alcalins.

II. Les combinaisons du cérium trivalent avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins.

III. L'étude de la peroxydation du cérium en milieu alcalin et en milieu acide.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne. Je prie M. le professeur G. Urbain d'agréer ici l'expression de ma très vive gratitude pour l'accueil si bienveillant qu'il m'a fait dans son laboratoire. Après m'avoir initié à la chimie des terres rares, il a bien voulu suivre avec intérêt les travaux que je faisais sous sa direction et me prodiguer les plus précieux conseils. Je lui en garde une vive reconnaissance et je conserverai un souvenir ému du temps trop court que j'ai passé dans son laboratoire.

Je désire aussi exprimer mes remerciements à M. Paul Job, maître de conférences, qui, sitôt qu'il a pris connaissance de ces recherches, a bien voulu s'y intéresser et m'aider de ses conseils.

Je tiens à remercier et à assurer de mon amitié tous mes camarades du laboratoire dont l'aide aimable et la haute valeur scientifique m'ont été d'un précieux secours.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Mathieu qui a bien voulu examiner aux rayons X quelques-uns des composés que j'ai obtenus et à M. Rutgers, du laboratoire de chimie organique du Muséum, qui s'est chargé de faire les microdosages que nécessitaient quelques sels d'acides organiques obtenus en très petite quantité.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS DU CÉRIUM^{IV} AVEC LE GAZ CARBONIQUE ET LE CARBONATE DE SODIUM

La faible basicité de l'oxyde cérique ne permet pas de prévoir l'existence d'un carbonate normal.

Les solutions cériques, additionnées d'une solution de carbonate alcalin, donnent naissance à un précipité hydroxycarbonate gélatineux, soluble dans un excès de réactif. La composition en est mal définie. On ne trouve, dans la littérature relative aux sels cériques, aucune donnée précise sur la formule de ces composés. Engler (5) en a proposé une, tout à fait hypothétique, $Ce(CO^3)^3(OH)^2$. Cette formule, qui ne répond à aucune analyse, n'est qu'un anneau dans la chaîne des réactions à l'aide desquelles cet auteur explique la formation du carbonate percérique obtenu par A. Job.

En étudiant la dissociation thermique du carbonate céreux, Preiss et Dussik (17) ont montré l'existence de deux carbonates cériques basiques $2CeO^2, 3CO^2$ à 300^0 et $4CeO^2, 1/2 CO^2$ à 480^0 . Le carbonate se transforme ensuite lentement en CeO^2 .

En effet, le carbonate céreux, sous l'action de la chaleur, perd du gaz carbonique et s'oxyde comme en témoigne la coloration jaune qu'il ne tarde pas à prendre.

Ces auteurs proposent une autre formule pour le second de ces carbonates. Ils l'écrivent $(Ce^2O^3CO^2)Ce^2O^3$ en se basant

sur le caractère amphotère de CeO^2 . Mais, à notre avis, CeO^2 ne présente pas de propriétés acides. On voit plutôt dans cette formule la tendance du cérium^{IV} à se dissimuler dans un ion complexe, cet ion complexe est très stable, parce que formé d'un métal très faiblement électropositif et d'un radical peu électronégatif. C'est ce qui expliquerait la lenteur, à cette température élevée, de la transformation de ce carbonate basique en oxyde cérique.

On n'a donc pu isoler et formuler, jusqu'ici, de carbonates basiques de Ce^{IV} que par voie sèche.

Il est pratiquement impossible de préparer et d'isoler à l'état de pureté, dans les conditions ordinaires, les hydroxycarbonates cériques provenant de la précipitation des solutions cériques par les carbonates alcalins.

Ces précipités sont gélatineux et très instables. Ils absorbent des quantités notables des réactifs qui leur ont donné naissance ainsi que des produits de la réaction. Les lavages qu'on leur fait subir pour éliminer ces substances gênantes les hydrolysent à fond, si bien qu'on ne retrouve plus, à l'analyse, que de l'hydroxyde cérique.

La solubilité de l'hydroxycarbonate cérique dans les solutions de carbonates alcalins est connue depuis fort longtemps.

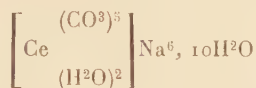
André Job (4), dans son mémoire sur l'oxydation du cérium en milieu alcalin, mentionne le fait que le précipité obtenu en traitant une solution de cérinite d'ammonium par CO^3K^2 , se dissout dans un excès de réactif, en donnant une solution jaune. Il n'a pu réussir à faire cristalliser de cette solution le carbonate complexe qu'elle contenait.

Ordway (18) avait déjà montré, en 1858, que l'hydroxyde cérique se dissout dans les solutions de carbonates alcalins. Mais cette solubilité est faible si on la compare à celle de l'hydroxycarbonate cérique.

J'ai repris cette question en l'étendant à tous les carbonates alcalins.

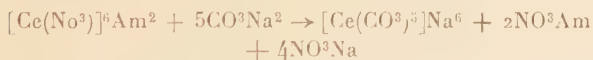
Préparation du céricarbonate de sodium.

J'ai obtenu avec le carbonate de sodium, un céricarbonate de sodium cristallisé répondant à la formule :



J'ai dissous à froid pour éviter l'hydrolyse 15 g. de cérinite d'ammonium dans 25 cm³ d'eau. En versant cette solution goutte à goutte, et en agitant constamment dans une solution à 25 o/o de carbonate de sodium, à la température ordinaire, il se forme un précipité gélatineux d'hydroxycarbonate cérique qui se redissout dans un excès de réactif. Après avoir filtré et essoré le précipité à la trompe, je laissai évaporer la solution jaune à l'air libre. Au bout de quelques heures apparurent des cristaux jaunes de céricarbonate de sodium. Je les essorai à la trompe, puis entre plusieurs feuilles de papier Joseph, et je les mis à sécher sur une plaque poreuse. On peut les laver, mais très rapidement, à l'eau glacée.

La réaction se fait suivant l'équation :



Analyse. — J'ai dosé le gaz carbonique et le sodium par les méthodes ordinaires. Quant au cérium, je dissolvais le céricarbonate dans l'acide nitrique. De cette solution je précipitais le cérium par l'ammoniaque et je calcinais jusqu'à poids constant, j'ai toujours dosé le cérium de cette façon. Cette méthode donne de bons résultats.

o/o	Trouvé	Calculé
CeO ²	21,75	21,66
CO ²	27,85	27,77
Na ² O	23,71	23,42
H ² O	27,19	27,21

Le dosage de l'oxygène actif, au moyen de H^2O^2 en solution acide, par la méthode de Job, montre que tout le cérium est à l'état cérique.

La déshydratation de ce sel est intéressante à suivre. Elle peut nous renseigner sur la constitution de l'ion complexe céricarbonique.

Porté à l'étuve à 100^0 , le céricarbonate de sodium subit une perte de poids de 22,3 o/o ce qui correspond à la disparition de 10 molécules d'eau. La déshydratation n'est complète qu'aux environs de 200^0 , température où le complexe est encore stable. Il n'y a départ de CO^2 qu'à une température un peu supérieure à 200^0 .

Cette différence de comportement des dix premières molécules d'eau et des deux dernières nous fait voir que celles-ci sont plus fortement liées que celles-là à l'édifice moléculaire. Elles peuvent donc faire partie de l'ion céricarbonique.

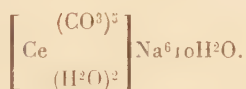
La comparaison des densités dans le toluène à 20^0 et des volumes moléculaires des hydrates à 12 et à 2 molécules d'eau et du sel anhydre montre une différence très nette entre ces différents états.

	D	Volume moléculaire
Sel à $12\text{H}^2\text{O}$	1,47	540
Sel à $2\text{H}^2\text{O}$	1,34	458
Sel anhydre	0,33	434

Les volumes moléculaires sont de 8,2 pour les dix premières molécules d'eau et de 12 pour les deux dernières.

On remarque dans ce tableau une anomalie assez curieuse. Ce sont généralement les molécules d'eau les moins solidement liées qui ont le volume moléculaire le plus grand. On conclut alors qu'elles ne sont qu'accollées à la molécule saline, alors que les dernières, dont le volume moléculaire est d'ordinaire plus petit, sont considérées comme parties intégrantes de la molécule où elles sont en quelque sorte emprisonnées et comprimées.

Mais étant donnée la lourdeur d'une molécule comme celle du céricarbonate de sodium, il n'est pas impossible que cette règle ne s'applique plus. Quoi qu'il en soit, nous avons des valeurs suffisamment différentes pour chacune de ces molécules. Elles indiquent assez qu'elles ne sont pas de même nature. On pourra donc, comme il est logique de le concevoir, considérer les dix premières molécules d'eau comme étant simplement d'hydratation, tandis que les deux dernières pourront faire partie de l'ion céricarbonique. Ce qui permet de représenter le céricarbonate de sodium par la formule :



Ce complexe a une coordinence égale à douze. On voit une fois de plus que l'indice de coordination du cérium^{IV} n'est pas constant. Nous sommes en présence de complexes très imparfaits.

Propriétés chimiques du céricarbonate de sodium.

Le céricarbonate de sodium se présente en cristaux jaunes de densité 1,47 à 20°.

Il se décompose rapidement dans l'eau, abandonnant la totalité du carbonate de sodium qu'il contient. Il laisse un résidu jaune d'hydroxycarbonate cérique. Il est soluble en partie dans le carbonate de sodium ; on peut ainsi le faire recristalliser.

Dans les solutions de céricarbonate dans CO^3Na^2 , le cérium est plus ou moins dissimulé à la plupart de ses réactifs habituels. Ainsi, le sulfate de potassium et l'oxalate d'ammonium sont sans action. L'ammoniaque et le phos-

phate de sodium ne le précipitent que lentement. La soude, par contre, réagit instantanément.

Les acides organiques réagissent de diverses façons :

l'acide acétique donne une solution jaune dont on ne peut faire cristalliser aucun sel cérique ;

l'acide oxalique réagit sur le sel solide en donnant une solution rouge percérique d'où précipite un sel rouge-brun qui est réduit par l'action de l'air et de la lumière en oxalate cérique ;

les acides-alcools donnent des solutions rouges percériques tandis que les autres acides réduisent instantanément le cérium^{IV} en cérium^{III}.

Les solutions rouges que donnent les acides-alcools sont relativement stables ; elles tendent à se transformer en solutions céreuses au bout d'un temps plus ou moins long.

Les sels alcalins des acides-alcools et des acides-phénols, de même que les solutions aqueuses de divers polyols : glucose, mannite, glycol, glycérine, peuvent dissoudre des quantités considérables de céricarbonate de sodium. Le salicylate de sodium dissout le céricarbonate en donnant une coloration rouge très intense. Le cérium est alors complètement dissimulé à tous ses réactifs. L'addition de soude augmente la stabilité de ces solutions.

Ainsi une solution aqueuse à 25 o/o de glycérine peut dissoudre 2 o/o de son poids de céricarbonate sans que l'hydrolyse soit appréciable. Si on double la quantité de céricarbonate, la dissolution se fait bien mais peu à peu, l'hydrolyse se manifeste par le trouble de la liqueur qui laisse déposer un précipité gélatineux jaune-brun.

L'addition de quelques centimètres cubes de soude à 20 o/o dissout le précipité. Une plus grande quantité de solution alcaline augmente encore la stabilité du complexe dissous. Par exemple, dans 5 flacons contenant chacun 100 cm³ de solution à 25 o/o de glycérine et 4 g. de céricarbonate dissous, j'ajoutai respectivement 5, 10, 15, 20 et

25 cm³ de soude à 20 o/o. La précipitation, très rapide pour la première, fut retardée progressivement dans chacun des autres flacons, ne se produisant qu'au bout de quatre jours pour le dernier.

Il y a manifestement formation de complexes dans ces cas.

CHAPITRE II

HYDROLYSE DU CÉRICARBONATE DE SODIUM HYDROXYCARBONATES CÉRIQUES

Le céricarbonate de sodium se décompose rapidement dans l'eau en carbonate de sodium, qui se dissout, et en hydroxycarbonate cérique, qui se dépose sous la forme d'une poudre légère, jaune clair. Ce carbonate basique diffère complètement de celui qui donne naissance au céricarbonate en ce qu'il est pratiquement insoluble dans les carbonates alcalins.

J'ai pu l'obtenir exempt de produits étrangers et l'analyser. Comme il perd lentement et d'une façon continue du gaz carbonique, les résultats de mes analyses ne sont pas d'une grande rigueur.

J'ai dû me servir de précipités imparfaitement séchés pour arriver à perdre le moins possible de CO^2 . De nombreuses analyses dont je ne donnerai que quelques exemples montrent que le rapport $\text{CO}^2 : \text{CeO}^2$ tend vers 1 : 1, ce qui permet d'attribuer à ce composé la formule $\text{CeO}^2, \text{CO}^2, x\text{H}^2\text{O}$ ou encore $\text{Ce}(\text{OH})^2(\text{CO}^3)$.

Le tableau qui suit résume quelques analyses :

N ^{os}	CeO ² o/o	CO ² o/o	CO ² : CeO ²
1	61,9	14,94	1 : 1,06
2	58,7	14,51	1 : 1,03
3	60,2	14,38	1 : 1,07

Le système formé par une solution saturée de céricarbo-

nate de sodium dans le carbonate de sodium présente un état d'équilibre.

En ajoutant à une solution de carbonate de sodium un excès de céricarbonate de sodium, j'ai pu réaliser un système composé de trois constituants indépendants répartis en quatre phases : la solution et sa vapeur et deux phases solides : le carbonate basique précipité, et le céricarbonate non dissous. Ce système est univariant. Lorsque la température est maintenue constante il ne doit plus varier. Aussi longtemps qu'on aura en présence les deux mêmes phases solides, la composition de la solution ne doit pas changer.

Je mis dans une série de flacons des solutions de carbonate de sodium dont la concentration variait depuis 0 g. jusqu'à 8 g. dans 50 cm³ d'eau. Dans chacun de ces flacons j'introduisis une même quantité de céricarbonate de sodium, soit 2 g. environ. Après les avoir bouchés, je laissai l'équilibre s'établir à 18° en agitant les flacons plusieurs fois par jour.

L'essai ne contenant pas de carbonate de sodium s'hydrolysa aussitôt. Les deux phases solides coexistèrent dans les autres flacons à l'exception de celui qui ne contenait que 1 g. de CO^3Na^2 .

Au bout de dix jours, je dosai dans chacun des essais, sur une partie aliquote de la liqueur filtrée, l'oxyde cérique et le gaz carbonique total. Connaissant les quantités de carbonate alcalin et de céricarbonate de sodium mises en œuvre, je pouvais, par un calcul simple savoir le rapport de céricarbonate dissous à un poids donné de carbonate de sodium, et même connaître la quantité de céricarbonate décomposé, en admettant que le céricarbonate s'hydrolyse en libérant la totalité de carbonate de sodium qu'il contient.

Ainsi, en dosant sur une même prise CeO^2 et CO^2 , j'établissais le rapport
$$\frac{\text{Céricarbonate dissous}}{\text{Carbonate de sodium}}.$$

Soit P, le poids de CO^2 total et M le poids de CeO^2 ;

$M \times 3,360 = A$, poids de céricarbonate de sodium ;

$A \times 0,5190 = B$, poids de CO^2 fourni par le céricarbonate ;

$P - B = C$, poids de CO^2 fourni par CO^3Na^2 dissous :

$$\frac{M}{C} = \frac{\text{Céricarbonate dissous}}{\text{Carbonate de sodium}}$$

La différence entre la quantité de carbonate de sodium trouvée et celle qu'on a mise en dissolution, donne le poids du carbonate de sodium libéré par le céricarbonate hydrolysé.

Dans chacun des flacons où coexistaient les deux phases solides le rapport $\frac{\text{Céricarbonate dissous}}{\text{Carbonate de sodium}}$ était égal à 1 : 10,6 tandis que dans les deux autres, il différait notablement, étant même égal à zéro pour le dernier.

La séparation des deux phases solides était facile à effectuer grâce à la grande différence de leurs densités. En agitant les flacons, le carbonate basique, plus léger, restait en suspension, tandis que le céricarbonate se déposait au fond. En filtrant la solution trouble, je recueillais sur le filtre le précipité d'hydroxycarbonate cérique, que j'ai pu ainsi obtenir dans un état de pureté suffisant pour pouvoir l'analyser.

Cet hydroxycarbonate est, lui aussi, très instable. Il perd lentement du gaz carbonique pour donner des composés plus basiques.

L'analyse des résidus a donné comme moyenne :

	CeO^2	CO^2	H^2O	$\text{CeO}^2 : \text{CO}^2 : \text{H}^2\text{O} \text{ (}^1\text{)}$
o/o	58,8	19,8	21,4	1 : 1,4 : 1,2

Le rapport $\text{CeO}^2 : \text{CO}^2$ tend vers 2 : 3, donnant comme formule probable $2\text{CeO}^2, 3\text{CO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, qui peut aussi s'écrire $\text{Ce}^2(\text{CO}^3)^3(\text{OH})^2$.

Nous avons ainsi une indication suffisamment nette de

(¹) Dosé par différence.

l'existence d'un carbonate basique intermédiaire entre le céricarbonate de sodium et l'hydroxycarbonate que l'on obtient par une hydrolyse brutale au sein de l'eau.

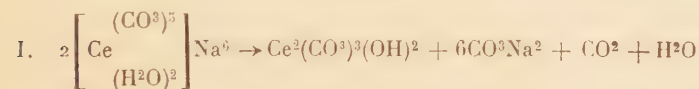
La formule $\text{Ce}^2(\text{CO}^3)^3(\text{OH})^2$ concorde bien avec la formule théorique que proposait Engler.

Elle correspond aussi à celle qu'a obtenue A. Job en chauffant à 240° le percécarbonate de potassium :



et à celle que Preiss et Dussik ont trouvée en étudiant la dissociation thermique du carbonate cérique $2\text{CeO}^2, 3\text{CO}^2$.

J'ai pu ainsi établir que l'hydrolyse du céricarbonate de sodium se fait au moins en deux temps. On peut en formuler la marche par les équations qui suivent :



Enfin, par une action plus prolongée de l'eau, ce composé perd encore du gaz carbonique jusqu'au terme ultime qui est $\text{Ce}(\text{OH})^4$.

Je me suis assuré que, pendant toute la durée du phénomène, le cérium demeure toujours à l'état cérique, tout comme dans l'hydrolyse du sulfate cérique étudiée par Spencer (19).

CHAPITRE III

COMBINAISONS DU CÉRIUM^{IV} AVEC LES AUTRES CARBONATES ALCALINS

La solubilité des sels cérriques dans les solutions de carbonates alcalins est un fait très général.

J'ai tenté vainement de préparer les céricarbonates de potassium, de lithium, d'ammonium.

Sel de potassium. — La solubilité du cérinitrate d'ammonium dans une solution aqueuse de CO^3K^2 est considérable. A. Job (3) a pu dissoudre par litre environ 25 g. de CeO^2 pour 600 g. de carbonate de potassium.

La solubilité de CO^3K^2 étant elle-même très grande, on voit qu'on ne peut arriver facilement à saturer ce sel avec le sel cérrique. Par contre, la solubilité des nitrates de potassium d'ammonium produits pendant la réaction est beaucoup moindre. Ces deux sels cristallisent d'abord tandis que le céricarbonate de potassium reste en solution.

Ces considérations nous font voir pourquoi A. Job n'a pu parvenir à faire cristalliser le complexe qu'il avait obtenu en solution.

On ne peut guère avoir recours à d'autres sels cérriques. La plupart sont insolubles ; le sulfate donne lieu aux mêmes inconvénients que le nitrate à cause de la faible solubilité relative de SO^4K^2 .

J'ai aussi vainement tenté de le préparer, par double décomposition entre le carbonate de potassium et une solution de céricarbonate d'ammonium obtenue en traitant une solution de carbonate d'ammonium par le cérinitrate d'am-

monium. Là encore, la cristallisation des nitrates alcalins ne m'a pas permis de faire cristalliser le sel cherché. En dissolvant dans une solution saturée de CO_3K^2 le précipité gélatineux d'hydroxycarbonate cérique obtenu en saturant une solution de $[\text{Ce}(\text{NO}_3)^6](\text{NH}_4)^2$ avec du carbonate d'ammonium, j'ai pu préparer des solutions à peu près exemptes de nitrates alcalins, mais insuffisamment concentrées en céricarbonate de potassium pour permettre la cristallisation de ce sel. J'ai obtenu des résultats semblables en mettant à profit la solubilité dans les carbonates alcalins de l'hydroxyde cérique.

Dans toutes ces solutions, j'ai essayé de séparer le céricarbonate de potassium en traitant la solution par l'alcool à différents titres. Mais le sel de potassium, en présence de l'alcool, se peroxyde, comme en témoigne la coloration rouge que prend la liqueur. On saisit ainsi une différence très nette entre les sels de sodium et les sels de potassium. Ceux-ci semblent favoriser la peroxydation du cérium alors que les sels de sodium donnent des solutions cériques beaucoup plus stables.

Céricarbonate d'ammonium. — Les solutions de carbonate d'ammonium dissolvent aussi les sels cériques mais sans qu'on obtienne de produits cristallisés.

Ces solutions sont très instables, perdant à la fois de l'ammoniac et du gaz carbonique. En conséquence, il précipite surtout de l'hydroxyde cérique.

Sel de lithium. — Malgré sa faible solubilité le carbonate de lithium dissout aussi les sels cériques, comme on peut le constater par la teinte jaune que prend la solution. Un excès de cérintrate d'ammonium fait précipiter la totalité du cérium et la liqueur surnageante est incolore.

Sel de thallium. — J'ai pu préparer par double décomposition entre une solution de $\text{Ce}(\text{CO}_3)^3\text{Na}^6$ et le sulfate thallé, le céricarbonate de thallium¹.

En versant lentement une solution saturée de SO_4Ti^2 dans

une solution de céricarbonate de sodium dans CO_3Na^2 j'ai obtenu, au bout de quelques minutes un précipité microcristallin jaune-orange. Je n'ai pu analyser ce précipité à cause du très faible rendement que j'ai obtenu et surtout, parce qu'il se transforme rapidement en un sel rouge percé-rique qui est réduit ensuite en même temps que le thallium^I est oxydé en thallium^{III}.

Le précipité est intégralement soluble dans les acides avec effervescence en donnant une solution jaune qui se décolore rapidement, mettant en évidence l'existence dans ce sel du gaz carbonique, du cérium^{IV} et du thallium qui réduit Ce^{IV} en Ce^{III} .

Cette réaction de double décomposition dans laquelle on voit l'ion céricarbonique se déplacer comme un tout montre bien que nous avons affaire à un ion assez robuste.

CHAPITRE IV

ANALOGIE DES CÉRICARBONATES AVEC LES COMPOSÉS CORRESPONDANTS DU THORIUM

Les réactions des métaux quadrivalents présentent de nombreuses analogies avec celles que donnent les sels de Ce^{IV} dans les mêmes conditions. J'ai comparé les sels de thorium correspondants et les réactions de sels de zirconium, de celtium et de titane avec les sels cériques que j'ai obtenus.

Sels de thorium. — I. Thoricarbonate de sodium.

Clève (20), puis Rosenheim (21) et ses collaborateurs, ont décrit un sel de thorium analogue au céricarbonate de sodium et de formule semblable



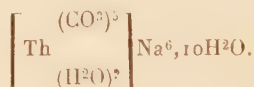
Ils le préparaient en versant dans une solution bouillante de CO^3Na^2 , une solution de nitrate de thorium jusqu'à ce que le précipité ne veuille plus se redissoudre. Après filtration, ils ajoutaient un volume double d'alcool. La couche inférieure laissait alors déposer de petits cristaux de thoricarbonate de sodium. J'ai préparé ce sel à froid et sans l'aide de l'alcool. J'ai pu ainsi obtenir des cristaux plus volumineux. L'analogie des formes cristallines et des formules, et les nombreux cas d'isomorphisme connus entre les sels de Th et de Ce^{IV} m'ont incité à voir si ces deux sels étaient isomorphes. J'ai pu les faire syncristalliser dans trois cristallisations successives, en mêlant des solutions fraîchement préparées de céricarbonate et de thoricarbonate. Les eaux-

mères de la première cristallisation fournirent une seconde récolte et la troisième fut obtenue en évaporant dans le vide les eaux-mères de cette seconde cristallisation. Les proportions respectives de CeO^2 et de ThO^2 variaient de la première à la troisième :

<u>o/o</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
CeO^2	8,56	7,40	6,76
ThO^2	18,12	18,28	19,36

L'isomorphisme de ces deux sels est dans ces conditions certain.

De plus, tout comme le céricarbonate, le sel de thorium ne perd que 10 molécules d'eau à 100^0 - 110^0 et les deux dernières molécules à 200^0 et peut être formulé



II. *Thor carbonate de thallium*. — Manuelli et Gasparinetti ont obtenu par double décomposition entre un sel thalleux et la solution du thor carbonate d'ammonium un précipité cristallin de thor carbonate de thallium, $\text{Th}(\text{CO}^3)^5\text{Tl}^6$.

Ce sel, comme la plupart des sels de thallium¹, est anhydre. Cet exemple montre bien comme il est difficile, dans une chimie de complexes imparfaits, d'établir des règles générales pour l'introduction des molécules d'eau à l'intérieur d'un ion complexe.

Réactions du zirconium. — Mlle Marquis et MM. Georges et Pierre Urbain (23) dans leurs essais de séparation du celtium ont pu ainsi dissoudre 143 gr. d'oxyde dans 1 litre de solution saturée de CO^3Na^2 à 15^0 . J'ai essayé en me servant de sulfate de zirconium contenant aussi du celtium, de faire cristalliser ces complexes.

Malheureusement, le zirconocarbonate qui existe sûrement dans la solution, est beaucoup plus soluble que le sulfate de

sodium qui se forme dans la réaction ; et comme les cristaux de l'un et de l'autre sont incolores, il est difficile d'en faire un triage à la pince lorsque les deux cristallisent ensemble. Le nitrate de zirconium s'hydrolyse trop facilement et ne permet pas, non plus que le chlorure, d'avoir de solution d'où l'on puisse faire cristalliser d'abord le zirconocarbonate. Et comme ces sels sont trop hydrolysables pour que l'on puisse faire des cristallisations fractionnées, il m'a été impossible d'isoler ce sel.

Réaction du titane. — M. V. Auger (14) a étudié la solubilité de TiO_2 et de TiCl_4 dans les carbonates et les bicarbonates alcalins. Cette solubilité est trop faible pour qu'on puisse espérer faire cristalliser les complexes qui s'y forment. Ces solutions sont très instables.

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS DU CÉRIUM^{III} AVEC L'ACIDE TARTRIQUE ET LES TARTRATES ALCA- LINS.

Le tartrate céreux fut décrit pour la première fois par Czudnovicz (25), comme un précipité amorphe, de composition $\text{Ce}^2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^3, 6\text{H}^2\text{O}$. On l'obtient sous cette forme lorsqu'on précipite un sel céreux par un tartrate alcalin. Holmberg (26) en laissant ce précipité pendant plusieurs heures, au bain-marie, en contact avec ses eaux-mères, l'a obtenu cristallisé avec $4 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$. Rimbach et Schubert (27) ont étudié la solubilité dans l'eau de ce sel cristallisé : elle est presque nulle.

Ce sel retient l'attention par ses propriétés et par diverses particularités qui se manifestent lors de sa production.

Ainsi lorsqu'on verse goutte à goutte, en agitant constamment, une solution de nitrate céreux dans une solution de tartrate de sodium, il se forme d'abord un précipité amorphe, floconneux, qui se redissout par agitation. On ne peut d'ailleurs en dissoudre une grande quantité. Lorsqu'on a ainsi versé quelques centimètres cubes de la solution céreuse, la dissolution se ralentit, puis s'arrête. Il y a manifestement formation d'un complexe. Mais il est très peu stable car la solution ne tarde pas à laisser déposer complètement le précipité.

L'analyse révèle alors que c'est le tartrate céreux à $6\text{H}^2\text{O}$, décrit par Czudnovitz. Dans cette solution la proportion de sel céreux dissous est minime, eu égard à la concentration du tartrate alcalin mis en œuvre.

Conformément à ce que l'on sait en général des complexes tartriques, le cérium y est dissimulé aux alcalis : l'addition de soude n'entraîne aucun précipité. Elle y provoque au contraire une oxydation qui se manifeste par la teinte jaune que prend la solution. La présence de lessive alcaline augmente aussi la solubilité du précipité dans une proportion notable.

Dans aucun cas je n'ai pu mettre en évidence l'existence de rapports simples entre le cérium dissous et le tartrate alcalin entrant en réaction. Nous sommes vraisemblablement en présence d'un complexe interne qui se forme aux dépens des groupes (OH) du tartrate alcalin comme il arrive régulièrement lorsqu'on traite un sel d'un métal trivalent par un tartrate alcalin. Mais étant donnée la forte électropositivité du cérium^{III}, ce complexe est très instable, surtout si on le compare aux émétiques ordinaires. En chauffant vers 60° - 70° , j'ai pu doubler la quantité de sel céreux dissous dans la même quantité de tartrate alcalin. Au delà, la solubilité décroît; et à l'ébullition, la précipitation est complète donnant encore le tartrate à $6\text{H}^2\text{O}$, qui peu à peu se transforme, au contact des eaux-mères, en $\text{Ce}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^3 \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$. La chaleur favorise aussi l'oxydation du tartrate céreux.

La teinte jaune que prennent les dissolutions ne persiste pas longtemps. Ces phénomènes de dissolution et d'oxydation rappellent ceux étudiés par A. Job (28) et ses collaborateurs sur les sels de cobalt et de manganèse en milieu tartrique.

Le tartrate céreux est soluble dans les acides minéraux et dans les alcalis. On s'est peu préoccupé des produits de ces réactions.

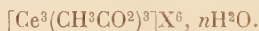
Solubilité dans les acides minéraux.

La solubilité des sels organiques des terres rares est un phénomène bien connu. Elle donne naissance dans plusieurs cas à des sels d'acides mixtes.

A. Job (29) a pu obtenir des oxalochlorures du type.



MM. G. Urbain et Lacombe (10) ont aussi étudié les séries analogues d'oxalonitrates des terres rares et du bismuth. Weinland (30) a décrit des complexes polynucléaires obtenus en traitant l'acétate cérique par quelques acides minéraux. Ces sels sont du type.



Il était intéressant de rechercher si le tartrate cérique dans les mêmes conditions donne de tels sels d'acide mixtes. C'est ce que j'ai cherché à réaliser en étudiant la solubilité de ce sel dans les acides minéraux.

I. — SOLUBILITÉ DU TARTRATE CÉRIQUE DANS LES ACIDES HALOGENÉS

a) *Chlorotartrate cérique* : $Ce^2(C^4H^4O^6)^3, 3HCl, 14H^2O$. — Je me suis servi pour mes expériences du tartrate cérique préparé soit d'après la méthode de Holmberg, soit par un procédé plus rapide et plus pratique qui consiste à neutraliser une solution bouillante d'acide tartrique par la quantité théorique de carbonate cérique. En versant par petites portions le carbonate dans la solution tartrique on obtient instantanément du tartrate microcristallin. L'examen microscopique et l'analyse montrent l'identité du sel ainsi préparé et du sel de Holmberg.

Ce tartrate est assez soluble à froid dans l'acide chlorhydrique. La solubilité croît avec la température. J'ai dissous 30 g. de tartrate céreux dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique bouillant. Je continuai à faire bouillir pendant quelques minutes puis je laissai évaporer la solution au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; en refroidissant j'obtins une masse de longues aiguilles enchevêtrées de chlorotartrate céreux.

J'y ai dosé le cérium par calcination du produit en présence d'acide nitrique fumant. L'eau fut déterminée en portant le sel à l'étuve à 100°-110° jusqu'à poids constant ; j'ai dosé le chlore au moyen de nitrate d'argent en milieu nitrique.

	Trouvé	Calculé pour $Ce^2(C^4H^4O^6)_3, 3HCl, 14H^2O$
Ce	25,80	25,78
Cl	9,70	9,80
H ² O	23,53 ⁽¹⁾	23,20
Acide tartrique . . .	41,22	40,97

Ce sel diffère des sels mixtes déjà connus en ce qu'il contient de l'acide chlorhydrique libre.

Le chlorotartrate céreux est soluble dans l'eau mais il s'y décompose rapidement en solution diluée d'où précipite le tartrate céreux.

Le sel est complètement déshydraté à 110° ; à 120°, il commence à perdre de l'acide chlorhydrique.

b) *Bromotartrate céreux* $Ce^2(C^4H^4O^6)_3 3HBr, 14H^2O$. — En dissolvant dans les mêmes conditions le tartrate céreux dans l'acide bromhydrique, j'ai obtenu le bromotartrate céreux analogue au chlorotartrate céreux. Ces deux sels sont isomorphes.

(¹) Dosé par différence.

	Trouvé	Calculé pour $Ce^2(C^4H^4O^6)^3, 3HBr \cdot 4H^2O$
Ce	23,02	22,96
H ² O	20,53	20,67

c) *Iodotartrate céréux*. — L'acide iodhydrique dissout aussi le tartrate céréux. J'ai pu préparer l'iodotartrate céréux en cristaux jaunâtres très instables qui se décomposent dès qu'on les sépare de leurs eaux-mères. Ils perdent spontanément de l'acide iodhydrique et laissent un résidu de tartrate céréux.

II. — SOLUBILITÉ DU TARTRATE CÉREUX DANS L'ACIDE NITRIQUE

L'acide nitrique dissout le tartrate céréux en grandes quantités, mais il le transforme, à chaud, en nitrate céréux.

III. — L'acide sulfurique donne du sulfate céréux.

Combinaisons du tartrate céréux avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins.

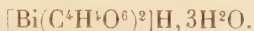
L'acide tartrique ne précipite pas les sels céréux.

Il dissout le tartrate formé pour donner un complexe soluble qui se décompose à mesure que la concentration augmente car, par évaporation de la solution, au bain-marie, on n'obtient que le tartrate céréux.

Les analogies nombreuses que présentent les sels de Bi et de Ce^{III}, en milieu acide, du moins, m'ont incité à voir si le cérium^{III}, pouvait lui aussi donner un sel acide et des complexes avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins.

Rosenheim et Vogelsang (31) ont décrit un tartrate acide de bismuth dont la formule est $Bi(C^4H^4O^6)C^4H^5O^6, 2H^2O$ ou acide bismuthotartrique $[Bi(C^4H^4O^6)^2]H, 2H^2O$, Sarkar (32) a pu obtenir avec le godolinium et l'euprium : les tartrates

acides $[M'''(C^4H^4O^6)^2]H, 2H^2O$. Telle (33) mentionne aussi un acide bismuthotartrique qui ne diffère de celui de Rosenheim que par une molécule d'eau d'hydratation



A une solution bouillante d'acide tartrique, j'ajoutai, en proportions moléculaires, par petites portions, du tartrate céreux cristallisé; je maintins à l'ébullition quelques minutes, puis je portai le tout au bain-marie jusqu'à la fin de la réaction que je suivais en portant sous le microscope de temps à autre, une goutte de la liqueur contenant des cristaux. Après m'être assuré que je n'avais plus qu'une seule espèce de cristaux, je laissai quelque temps encore la préparation au bain-marie, je filtrai la solution et lavai les cristaux en forme d'aiguilles, et les mis à sécher.

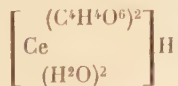
Analyse :

	Théorie	Trouvé o/o
Ce	29,5	29,20
C	20,3	19,82
H	2,7	3,06
O	47,5	47,92

ce qui correspond à $Ce(C^4H^4O^6)H, 2H^2O$.

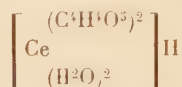
Ce sel, porté à l'étuve à 100^0-110^0 , ne perd pas son eau de cristallisation. Maintenu plusieurs heures dans un bain d'air, à 140^0-150^0 il ne manifeste pas non plus de perte sensible. Au delà c'est-à-dire vers 155^0 , il commence à se décomposer, comme en témoigne la coloration jaune que prend le sel; dans ces conditions, il y a oxydation et décomposition accompagnant le départ de l'eau. On voit donc que celle-ci est liée très fortement à la molécule du sel et qu'elle peut faire partie intégrante de celle-ci.

On peut donc formuler ainsi cet acide :



ce qui donne une coordinence égale à 6.

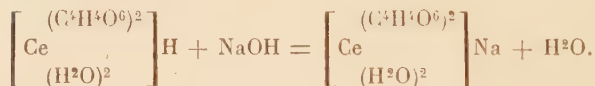
On peut rapprocher de ce fait l'existence des tartrates acides de gadolinium et d'europium de Sarkar et celle du malate acide de cérium décrit par Ras (34) et qui possède aussi 2 molécules d'eau pouvant se formuler :



En généralisant ce phénomène, qui devrait pouvoir s'étendre à d'autres sels céreux d'acides organiques, on pourrait conclure à l'existence d'une coordinence 6 pour les sels complexes, peu nombreux, il est vrai, de Ce^{III} .

Dans le dessein de préparer un sel alcalin de cet acide cérotartrique, je fis réagir sur 5 g. de ce corps, au bain-marie et à l'abri de l'air, dans de l'eau soigneusement bouillie pour éviter toute oxydation, 106 cm³ d'une solution décinormale de soude.

Selon la réaction présumée :



la soude réagit bien, molécule à molécule sur l'acide cérotartrique, car l'addition d'une plus grande quantité de soude provoque la formation d'un sel basique qui se dissout dans la soude en excès et s'oxyde, malgré les précautions prises en donnant un complexe cérrique soluble dans la soude.

Mais ce n'est pas la réaction espérée qui se produit.

Lorsque la réaction a été quantitative, on s'assure que la réaction de la solution claire n'est pas alcaline. Si on en fait bouillir une petite portion, on voit qu'elle laisse précipiter de l'hydroxyde céreux gélatineux.

L'analyse du corps transformé et insoluble a montré que c'était du tartrate céreux amorphe à $6\text{H}^2\text{O}$.

On ne peut donc obtenir le cérotartrate de sodium de cette

façon. J'ai pu y parvenir par un autre procédé : en suivant la précipitation du nitrate cérique par le bitartrate de sodium.

En me servant de solutions suffisamment diluées des deux réactifs j'ai pu me rendre compte de la marche de la réaction et saisir plusieurs stades successifs dans la transformation. Par exemple, je me servis d'une solution de bitartrate alcalin à 2,5 o/o que je fis réagir lentement sur une solution à 3,5 o/o de $\text{Ce}(\text{NO}_3)^3$. L'addition des premières gouttes de la solution cérique ne provoque aucune précipitation. Les gouttes qui suivent produisent une opalescence notable qui s'accroît à mesure qu'on verse le réactif jusqu'à ce que l'on observe la formation d'un précipité gélatineux. Je laissai ce précipité se rassembler au fond du bécher et l'abandonnai au repos pendant quelques jours. Il se transforme lentement alors en une poudre qui, examinée au microscope, se montre bien cristallisée.

En suivant la réaction en milieu plus concentré ; et d'une façon quantitative, j'observai un nouveau phénomène ; je versais alors la solution de bitartrate dans la solution cérique. Entre chaque addition du réactif provenant d'une burette graduée, j'agitais puis je laissais le précipité se déposer au fond du bécher. Chaque nouvelle addition de bitartrate produisait une nouvelle quantité de précipité jusqu'à ce que j'aie atteint une proportion de deux molécules de bitartrate pour une molécule de nitrate cérique. Je m'arrêtai là et je laissai pendant quelques jours le précipité en contact avec ses eaux-mères. Dans un autre essai, je versai la solution tartrique jusqu'à concurrence de 3 molécules de bitartrate pour une de nitrate cérique et j'abandonnai le tout au repos pendant quelques jours. Dans cet essai, je remarquai une transformation bien nette du précipité qui de léger et brillant qu'il était, restait facilement en suspension dans le liquide, était devenu terne et lourd, se rassemblant au fond du vase.

L'analyse des deux composés vint confirmer la différence très nette de ces deux sels.

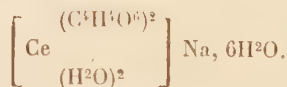
Le premier, contenant du sodium, donna les résultats qui suivent :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Ce}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2\text{Na}, 8\text{H}^2\text{O}$
Ce	23,38	23,2
C.	15,63	15,9
O.	52,96	53,08
H.	3,98	3,98
Na	4,05	3,81

ce qui correspond à $\text{Ce}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2\text{Na}, 8\text{H}^2\text{O}$.

Le second ne contient pas de sodium. Par calcination la quantité de CeO^2 trouvée correspond à celle exigée par $\text{CeC}^4\text{H}^4\text{O}^6, ^2\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}$, dont il possède d'ailleurs les caractères.

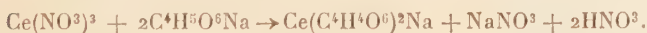
La déshydratation du cérotartrate de sodium montre qu'il ne perd pas toute son eau de cristallisation à 120° . Il subit une perte de 17 o/o, ce qui correspond au départ de 6 molécules d'eau. On voit ainsi que les deux dernières molécules sont fortement liées à l'anion complexe dont elles doivent faire partie. On peut donc formuler ainsi le cérotartrate de sodium.



Il est intéressant de noter que ces sels d'acides tartrique et malique et de terres rares peuvent se formuler sans qu'on ait recours à l'intervention des oxhydriles alcooliques de ces acides, alors que le bismuth et les autres métaux trivalents ont une tendance très marquée à donner des complexes internes du genre émétique. Cela tient à l'électropositivité des métaux des terres rares, beaucoup plus forte que celle des autres métaux du groupe. Si des complexes de ce genre se forment avec le cérium ^{III} comme je l'ai supposé au début

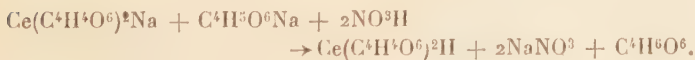
pour expliquer la solubilité du tartrate céreux dans les tartrates alcalins et la dissimulation du cérium à ses réactifs ordinaires, ils sont extrêmement instables, ce que j'ai pu constater. Par contre lorsqu'on passe de Ce^{III} à Ce^{IV} , on voit aussitôt intervenir ces oxhydriles qui jouent un rôle important dans l'oxydation des sels de Ce^{III} à Ce^{IV} en passant comme nous le verrons par l'intermédiaire de Ce^{VI} .

Revenant aux cérotartrates alcalins, on peut se faire une idée de la réaction par l'observation de ce qui se passe en solution diluée. L'acidité de la solution céroise, due à une légère hydrolyse de $Ce(NO_3)^3$ empêche la précipitation par les premières gouttes de la solution du bitartrate alcalin. Il y a peut-être aussi formation d'un complexe soluble et très instable qui se décompose sous l'action du réactif qu'on continue d'ajouter. Enfin, si on s'arrête au moment où on a en présence 2 molécules de bitartrate pour une molécule de nitrate céreux, on se trouve dans les conditions favorables à l'existence du cérotartrate de sodium qui cristallise lentement aux dépens du précipité gélatineux et de la solution. Ce sel ne serait stable qu'en milieu acide, ce qui explique que je n'aie pu l'obtenir en milieu basique. Tout semble se passer selon l'équation :



La présence d'acide nitrique libre favoriserait l'existence de ce sel.

L'addition d'une plus grande quantité de bitartrate provoque ensuite la transformation du cérotartrate alcalin en tartrate acide, suivant la réaction :



On se retrouve ici à peu près dans les mêmes conditions où l'on se trouvait pour l'obtention de l'acide cérotartrique c'est-à-dire en présence d'acide tartrique libre.

L'acide nitrique réagit lentement sur le bitartrate alcalin donnant de l'acide tartrique puis sur le cérotartrate alcalin de concert avec l'acide tartrique naissant, pour donner de l'acide cérotartrique.

TROISIÈME PARTIE

OXYDATION DES SELS DE CÉRIUM

CHAPITRE PREMIER

L'oxydation des sels de cérium peut se faire suivant deux processus bien distincts selon que l'on se sert d'un oxydant en milieu acide ou de l'oxygène en milieu alcalin.

De nombreux auteurs se sont occupés de la première de ces manières. Ils y furent amenés par la possibilité de séparer le cérium des autres terres rares au moyen d'une réaction purement chimique. On a étudié et utilisé dans ce but la plupart des oxydants connus. Le cérium ^{III} passe alors directement à l'état cérique. Cette oxydation peut être représentée par l'équation générale des oxydations :



ou encore :



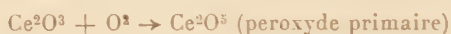
L'oxydation des sels de cérium au moyen de l'oxygène n'est pas un phénomène aussi simple. C'est une autoxydation.

C'est A. Job (4) qui, le premier, analysa le processus de l'autoxydation du cérium par l'oxygène de l'air, au cours de son mémoire sur l'oxydation du cérium en milieu alcalin. Il confirma par de multiples expériences à la fois en milieu alcalin et en milieu acide, l'existence du peroxyde de cérium CeO^3 , que Clève (3) et Hartley (35) avaient déjà entrevu.

Par une analyse approfondie du phénomène il montra que ce peroxyde est le terme intermédiaire et nécessaire de toute oxydation du cérium ^{III} en cérium ^{IV} en solution alcaline et aussi de la réduction, en milieu acide, de Ce^{IV} en Ce^{III}. Il prouva encore d'une façon très nette que ce phénomène n'a lieu qu'en présence d'oxygène.

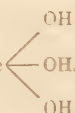
L'obtention d'un carbonate cristallisé lui permit de caractériser clairement l'état percérique.

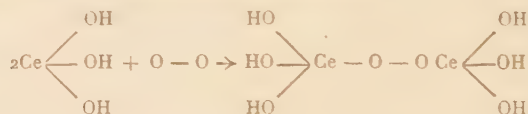
D'après Job, la molécule d'oxygène se fixe directement et toute entière sur ce cérium ^{III} suivant la réaction :



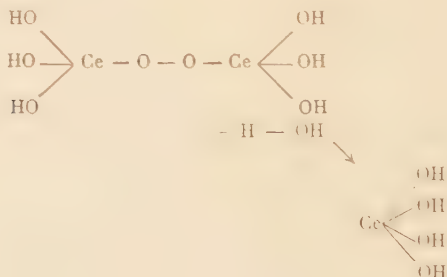
ce dernier se dédouble ensuite :



(1) « Raisonnons sur l'hydrate cérique Ce . Son aptitude à devenir cérique en fait un autoxydateur monovalent :



Le peroxyde primaire est bien du type Ce²O⁵3H²O. Mais l'eau le décompose :



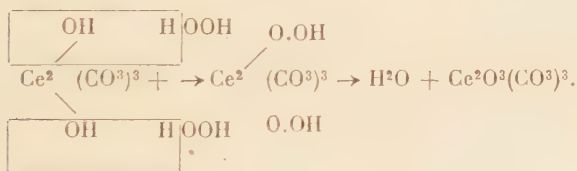
Cette théorie assez générale peut s'appliquer à nombre d'autoxydations.

Plusieurs auteurs, parmi lesquels Engler (5) et Baur (6) opposèrent une autre théorie dans laquelle CeO^3 ne serait qu'un produit secondaire de la réaction, le produit primaire étant l'eau oxygénée.

Engler imagina une suite de réactions : le carbonate céreux est d'abord oxydé en carbonate cérrique qui s'hydrolyse, tandis qu'il y a formation d'eau oxygénée.

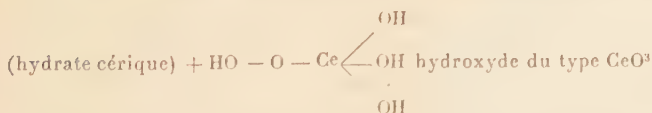


puis l'eau oxygénée réagissant sur les groupes (OH) de l'hydroxycarbonate cérrique on a :



Job montra par de nombreuses réactions, que la présence de H^2O^2 n'était pas nécessaire pour l'obtention du peroxyde de cérium.

J. Meyer (36) par des considérations sur la constitution et les propriétés de l'eau oxygénée, corrobora cette manière de voir. Reprenant la conception de Traube, il fait voir que



et du dédoublement résultent à la fois l'oxyde cérrique CeO^2 représenté par l'hydrate $\text{Ce}(\text{OH})^4$ et le second peroxyde CeO^3 représenté par l'hydrate CeO^3H^4 . »

(A. Job, *Premier Congrès de Chimie Solvay*, p. 294, 1925.)

dans les autoxydations la molécule d'oxygène se fixe toute entière sur le corps autoxydé.

Les travaux de Moureu et Dufraisse (37) sur l'autoxydation des substances organiques apportèrent de nouvelles preuves à l'appui de cette théorie.

Les expériences concluantes de Job sur les sels de cérium, de cobalt et de manganèse ne laissent guère de doute sur le processus de l'autoxydation en milieu basique.

Les recherches que j'ai effectuées dans cette voie ne peuvent qu'apporter l'appui d'une nouvelle série de faits tendant aux mêmes conclusions.

L'étude des propriétés chimiques du céricarbonate de sodium et du tartrate céreux m'ont fait trouver, dans la solution des tartrates alcalins, un nouveau milieu pour la peroxydation des sels de cérium.

Oxydation du tartrate céreux. — I. Nous avons vu que le tartrate céreux est soluble dans les solutions de tartrates alcalins et dans les alcalis.

Dans le premier cas la solubilité est limitée. On ne peut à la température ordinaire dissoudre qu'une faible quantité de sel céreux. Ainsi lorsqu'on verse avec précaution une solution de nitrate céreux dans une solution de tartrate de sodium le précipité qui se forme d'abord se dissout si on agite la liqueur. Puis, au bout de peu de temps on voit, à la faveur de cette agitation, la solution se colorer en jaune, indice de l'oxydation du cérium^{III}. En arrêtant là la réaction, et si on laisse reposer la solution après quelques heures, la coloration a disparu. Le cérium^{III} qui était passé à l'état cérique a oxydé la substance organique et est revenu à l'état céreux. Ce phénomène se rattache à celui des réactions couplées qu'a illustrées A. Job (38) dans ses expériences sur l'oxydation induite de l'arsénite de potassium par le carbonate céreux.

Cette oxydation du cérium est bien due à l'action de l'oxygène de l'air. Je me suis assuré de ce fait en faisant toutes

les manipulations dans une atmosphère d'azote en me servant de solutions que je fis bouillir assez longtemps pour chasser les gaz dissous. Je fis réagir l'une sur l'autre, dans un ballon où je faisais circuler un courant d'azote, les solutions bouillies et je portai le tout à l'ébullition ; ainsi en l'absence d'oxygène la solution tartrique dissout bien le sel céreux, mais à aucun moment, bien que la chaleur favorise, dans une certaine mesure, l'oxydation du tartrate céreux, je ne vis apparaître la coloration jaune caractéristique des sels cérériques.

L'oxydation du tartrate céreux en présence de tartrates alcalins se fait beaucoup plus rapidement au moyen de l'eau oxygénée.

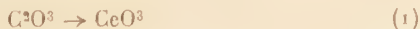
J'ai fait réagir, sur une solution de tartrate de sodium contenant de l'eau oxygénée, une solution de nitrate céreux. La solubilité du tartrate est considérablement augmentée et la solution prend instantanément une coloration rouge sombre qui peu à peu s'atténue jusqu'à devenir jaune, couleur qu'elle conserve très longtemps.

L'action de l'eau oxygénée met donc en évidence la formation d'un composé percérique qui se transforme par la suite en composé cérérique, en oxydant une partie de la substance organique dissoute.

On pourrait, de cette expérience, arguer de la nécessité de l'eau oxygénée pour parvenir à l'état percérique. Mais on peut ainsi considérer que l'eau oxygénée n'agit que par l'oxygène qu'elle dégage en se décomposant. Les deux phénomènes peuvent s'expliquer par une différence de vitesse de réactions.

La théorie de Job met en présence deux réactions antagonistes se poursuivant, suivant les cas, avec des vitesses de même ordre ou d'ordres très différents.

Il y a d'abord la formation des composés percériques :



qui se fait avec une vitesse V_1 ; vient ensuite la formation du composé cérrique :



qui se fait avec une vitesse V_2

Ces deux vitesses peuvent être très peu différentes. Si V_1 n'est que légèrement plus grand que V_2 , on ne pourra observer facilement la réaction (1). Par contre, si grâce à une plus grande quantité d'oxygène actif, V_1 est beaucoup plus grand que V_2 , on verra nécessairement les produits de la réaction (1) tandis que ceux de la réaction (2) n'apparaîtront que beaucoup plus tard.

C'est ce qui arrive précisément lorsqu'on oxyde le tartrate céréux au moyen de H^2O^2 . En se décomposant ce réactif dégage de l'oxygène naissant dont la réactivité n'est pas comparable à celle de l'oxygène de l'air où les molécules actives sont en petit nombre. De plus cet oxygène prend naissance dans le milieu même où se produit la réaction alors que l'oxygène de l'air doit y pénétrer à la faveur d'une agitation.

J'ai étendu ces expériences aux citrate, malate et lactate de cérium, et j'ai obtenu des résultats identiques avec chacun d'eux.

II. Le tartrate céréux se dissout lentement dans la soude et dans la potasse. Si on abandonne à l'air pendant quelque temps une solution de potasse dans laquelle on a jeté avec précaution du tartrate céréux en poudre fine, on voit que la surface de la solution qui a été exposée à l'air est devenue très brune et qu'une grande partie du tartrate céréux est entrée en dissolution. En agitant la solution à plusieurs reprises, la presque totalité du sel céréux s'est dissoute tandis que la coloration de la liqueur s'accroît.

Laissée à elle-même pendant quelques jours, la solution perd lentement sa coloration brune pour passer au jaune verdâtre et y demeurer. J'ai pu conserver plusieurs mois de

ces solutions sans que la coloration disparaisse. La solution contient alors tout le cérium à l'état cérrique.

Nous pouvons constater ici l'apparition d'un composé intermédiaire entre le tartrate céréux mis en œuvre et la solution cérrique obtenue en dernier lieu. Ce composé intermédiaire est un composé percérrique.

Je m'en suis assuré en comparant les résultats obtenus en oxydant la solution par l'oxygène avec ceux que donne le traitement par l'eau oxygénée.

Dans deux flacons contenant chacun 20 cm³ de potasse à 20 o/o j'ajoutai 2 g. de tartrate céréux. Je fis barboter l'oxygène dans le premier pendant une demi-heure. Dans le second j'ajoutai quelques gouttes d'eau oxygénée à 30 o/o. Au bout de 24 heures l'aspect des deux solutions était exactement le même. Je n'ai pu constater de différences dans leurs propriétés. Leur évolution se poursuit ensuite d'une manière identique. J'obtins dans les deux cas une solution jaune verdâtre.

L'action de l'oxygène de l'air, donnant les mêmes résultats que celle de l'eau oxygénée, fait donc passer directement le cérium^{III} à l'état percérrique qui, par oxydation induite du tartrate dissous, est ensuite réduit à l'état cérrique.

Ces solutions cérriques peuvent cristalliser. J'ai pu obtenir des cristaux de cëritartrate de potassium. La préparation de ces composés est simple mais leur cristallisation est très lente. J'ai ajouté par petites portions à 20 cm³ de potasse à 10 o/o, 4 g. de tartrate céréux, en agitant énergiquement après chaque addition. Lorsque tout le sel céréux fut mélangé à la solution, je fis passer un rapide courant d'oxygène dans la solution. La liqueur prend rapidement une teinte brune qui s'accroît avec le temps. Au bout d'une demi-heure, j'arrêtai le courant gazeux et je laissai reposer le tout. La liqueur a alors un aspect nettement colloïdal ; elle contient en suspension un précipité qui passe à travers les filtres les plus ténus. Je le laissai se déposer au fond du

vase et lorsque la solution fut claire je pus la décanter et je la fis évaporer dans le vide sur de l'anhydride phosphorique. Le changement de couleur de la solution se fait alors plus rapidement.

Au bout de quelques semaines elles ont laissé déposer des petits cristaux rouges, bien formés, au milieu d'une bouillie de cristaux jaunes.

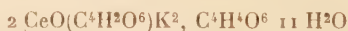
Je pus séparer les premiers, en les triant à la pince. J'obtins ainsi quelques décigrammes de cristaux dont les plus gros pouvaient mesurer jusqu'à 1 mm. 5. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, dans les bases et dans les acides en donnant des solutions jaunes dans lesquelles on peut caractériser le degré cérique. Mais le cérium^{IV} y est lui-même complètement dissimulé à ses réactifs. Les alcalis ne le précipitent pas mais ils font changer la couleur de la solution qui passe franchement au vert.

Les cristaux jaunes, qui accompagnent le cëritartrate sont constitués par des carbonates de potassium et de cérium. Il m'a été impossible de les avoir dans un état de pureté suffisante pour pouvoir les analyser.

Les cristaux rouges sont hydratés; on peut les chauffer jusqu'à 100° sans qu'ils manifestent de décomposition. Au delà, l'oxygène actif du cérium^{IV} accélère la destruction du radical tartrique.

M. Rutgers, du laboratoire de chimie organique du Muséum, a bien voulu faire les microdosages de carbone, d'hydrogène et d'eau nécessaires.

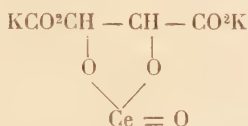
Les résultats analytiques se résument bien par la formule :



	Calculé	Trouvé o/o
CeO ² o/o	34,26	34,08
C.	14,34	14,70
H.	0,94	1,08
K.	23,30	23,15
O.	27,16	26,99

L'eau fut dosée en chauffant jusqu'à poids constant à 65° dans le vide. Le céritartrate de potassium reprend facilement l'eau, qu'il a perdue ; la perte d'eau de 15,27 o/o correspond à 10 molécules d'eau.

Le céritartrate proprement dit peut s'écrire :



Cette formule montre que, comme dans le cas des combinaisons de l'acide tartrique avec les oxydes faiblement basiques, l'oxyde cérique étherifie les deux fonctions (OH) alcooliques pour donner un complexe du genre émétique. La formule de ce complexe rappelle celle des vanadyltartrates alcalins de Barbiéri (39), $\text{VO}(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6)\text{K}^2$, et des thoritartrates alcalins de Rosenheim, Samter et Davidsohn (21) $\text{ThO}(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^6)\text{K}^2$.

Le fait qu'on trouve à la fois des cristaux de céritartrates de potassium et des cristaux de carbonate nous fait entrevoir le mécanisme de la réaction. Le cérium trivalent passe d'abord, sous l'action de l'oxygène de l'air, à l'état hexavalent. Puis, réagissant sur le tartrate dissous, il oxyde celui-ci qui dégage du gaz carbonique. Cette oxydation de la substance organique se fait aux dépens de CeO^3 qui passe à l'état cérique. L'oxyde cérique étherifie alors les fonctions alcools de l'acide tartrique, ce qui assure la stabilité du complexe cérique.

Oxydation du cérium en présence de salicylate de sodium. — Les résultats obtenus avec les sels d'acides-alcools m'ont incité à voir les réactions que donneraient dans les mêmes circonstances les sels d'acides-phénols. Le plus commode de ces sels est le salicylate de sodium. Comme l'acide tartrique, l'acide salicylique se fait remarquer par la facilité

avec laquelle il peut donner des complexes internes dans lesquels un même métal ou deux métaux différents peuvent se substituer aux hydrogènes acide et alcoolique. On connaît en particulier les salicylates de cuivre, les vanadylsalicylates alcalins, etc.

L'existence d'un cérisalicylate alcalin a déjà été indiquée par Orlow (40). Cet auteur signale que l'acide salicylique et la soude forment avec l'oxyde cérique une combinaison soluble. Mais il ne décrit pas de composé défini et il ne donne aucun détail sur la façon dont il procède pour l'obtention de ce composé.

Nous avons vu, de plus, que le céricarbonat de sodium se dissout en grande quantité dans le salicylate de sodium. Cette solution est rouge très foncé. On n'en peut faire cristalliser le cérisalicylate qu'elle contient, mais seulement le céricarbonat, lorsque celui-ci est arrivé au point de saturation.

J'ai fait de nombreux essais pour obtenir un composé d'acide salicylique et de cérium^{IV}. Tous ont été infructueux.

La précipitation du nitrate céreux par le salicylate de sodium ne donne pas des résultats comparables à ceux que l'on obtient en milieu tartrique. Le salicylate céreux, qui cristallise immédiatement, n'est pas ou n'est que très peu soluble dans un excès de réactif. Il se dissout aussi très mal dans les alcalis et l'oxydation en est lente et irrégulière. L'addition d'eau oxygénée provoque la formation d'un précipité noir et spongieux.

On obtient ce même précipité lorsqu'on fait réagir le cérinitrate d'ammonium sur le salicylate de sodium. Mais lorsqu'on ajoute au salicylate alcalin une quantité suffisante de carbonate de sodium on a une solution rouge tout comme lorsqu'on dissout le céricarbonat de sodium dans le salicylate de sodium. Si la quantité de carbonate est grande par

rapport à celle du salicylate, on obtient des cristaux de céri-carbonate.

Ces différents essais m'ont montré qu'on ne pouvait obtenir ce composé en milieu acide et qu'il est très soluble en milieu alcalin. Il fallait donc agir en solution très concentrée et en neutralisant sur le champ l'acidité du milieu où le corps se forme.

Je broyai pour cela dans un mortier, en proportions moléculaires, du salicylate de sodium, du carbonate de sodium et du cérinitrate d'ammonium. Dès l'addition de ce dernier corps, bien que très sec, la réaction s'amorça déjà, je vis le mélange brunir; j'ajoutai ensuite une petite quantité d'eau qui provoqua une effervescence considérable et la précipitation d'un sel de couleur brun chocolat, insoluble dans l'eau, d'aspect pulvérulent, mais présentant au microscope des petits cristaux rougeâtres et bien formés. J'opérai sur les quantités qui suivent :

CO^3Na^2	2 g. 1
$\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}.\text{CO}^2\text{Na}$	6 g. 4
$[\text{Ce}(\text{NO}^3)^6]\text{Am}^2$	7 g. 2

Le précipité lavé, filtré et séché donna à l'analyse : $\text{Ce}^2\text{C}^{24}\text{H}^{24}(\text{O})^{18}$.

	Calculé	Trouvé
Ce o/o	33,18	33,09
C.	29,86	29,12
H.	2,84	2,92
O.	34,11	34,87

Le résidu de la calcination correspondant à 42,52 o/o de CeO^2 au lieu de 40,75 o/o qu'il donne à plus haute température, compense l'erreur faite sur le dosage du carbone dont une partie reste combinée à l'oxyde de cérique à la température où s'opère la combustion.

La formule élémentaire $\text{Ce}^2\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{O}^{18}$ correspond à :



C'est la formule d'un composé percérique dans lequel l'oxyde percérique sature à la fois les groupes carboxyles et oxhydriles de trois radicaux salicyliques.

Il était difficile de caractériser nettement le degré percérique dans ce sel qui est insoluble, autrement que par les rapports très étroits qui existent entre les composants ; je me suis donc assuré de la présence des 6 molécules d'eau que le sel doit contenir d'après cette formule.

À 110° dans l'étuve, la perte de poids qui est de 8,52 o/o correspond au départ de $4\text{H}^2\text{O}$.

À 160° , perte de poids : 10,51 o/o, départ de $5\text{H}^2\text{O}$; à plus haute température, la sixième molécule d'eau est mise en liberté, mais le sel se décompose alors aux environs de 180° . Jusqu'au delà de 160° le sel ne manifeste aucun changement dans ses propriétés ni dans sa couleur. Un peu au-dessus, entre 170° et 180° , au contraire, on le voit d'abord noircir, puis peu à peu se décolorer, indice de sa décomposition.

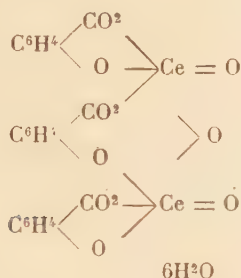
Le caractère le plus concluant en faveur de l'existence du composé percérique est la réaction qu'il donne avec les acides. Traité par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique concentrés, il dégage tumultueusement de l'oxygène, ce qui, d'après Job, est le signe caractéristique des composés percériques. La solution d'abord rouge-brun se décolore rapidement. Si on ajoute de l'ammoniaque à cette solution, avant qu'elle ne soit complètement décolorée, elle redevient immédiatement d'une teinte rouge foncé en même temps que précipite un hydroxyde orangé caractéristique de CeO^3 . La solution filtrée, en s'évaporant, laisse déposer un sel brun semblable sous le microscope au sel qui lui a donné naissance.

Le sel porté dans un tube à essai, sur un bec Bunsen, s'en-

flamme spontanément. On ne saurait donc douter de l'état percérique de ce salicylate et la formule est bien :



soit en formule développée :



L'existence de ce sel qui se rapproche du percéricarbonate de potassium étudié par Job, d'abord par sa formule, puis par sa grande stabilité, est un exemple typique de la peroxydation spontanée du cérium par l'oxygène de l'air, en milieu alcalin. Il est aussi intéressant de noter qu'il se forme à partir du cérium^{IV} et qu'il n'est vraisemblablement qu'un terme de passage dans l'oxydation du salicylate de sodium par le nitrate cérique ammoniacal. Il ne doit son existence qu'à sa grande insolubilité d'abord, puis au fait que l'acide formé dans la réaction est neutralisé, à mesure qu'il se forme, par le carbonate de sodium, et vraisemblablement aussi à la fixation du cérium^{VI} sur les OH phénoliques du salicylate pour donner un complexe interne suffisamment robuste. On s'explique alors les insuccès rencontrés lors des essais faits avec le salicylate alcalin et le cérinitrate d'ammonium. Le précipité spongieux et noir contient le cérium à l'état de peroxyde, mais l'acide nitrique provenant de l'hydrolyse du sel et de l'oxydation réagit sur le peroxyde en donnant de l'eau oxygénée qui est elle-même décomposée

en milieu acide, libérant de l'oxygène qui oxyde une partie du salicylate. Le cérium se retrouve enfin en partie sous forme de salicylate et d'autres sels céreux provenant de l'oxydation de l'acide salicylique.

C. — OXYDATION DU CÉRIUM EN PRÉSENCE D'AUTRES SUBSTANCES ORGANIQUES

J'ai voulu voir si d'autres substances organiques pouvaient, dans des conditions identiques, provoquer l'oxydation des sels de cérium. Les résultats obtenus avec quelques corps sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Substance	Action sur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Action sur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$		
		+ H^2O_2	+ O^2	+ NaOH
Glycérine	dissolution tte prop. soluble	col. rouge	rien	
Glycol		d°	—	blanc
Glucose	»	col. rouge	col. rouge	sol. rouge
Mannite	»	d°	d°	»
Lactate de Na . . .	d°	d°	d°	gelée
Picrate de Na. . . .	préc. jaune	d°	rien	d°
Acétate de Na . . .	préc.	d°	»	»
Succinate de Na . .	préc.	rien	d°	rien
Oxalate de Na . . .	»	»	»	»
Malonate de Na . .	»	»	»	»
Cinnamate, benzoate	»	»	»	»
Sulfosalicylate . .	»	»	»	»

Il est facile de se rendre compte par ce tableau que les corps organiques que j'ai étudiés se divisent en deux catégories bien nettes :

D'une part, les corps possédant une ou plusieurs fonctions (OH) alcooliques ou phénoliques;

D'autre part, ceux qui n'en possèdent pas.

Il y a toutefois quelques exceptions notamment en ce qui

concerne le glycol éthylnique et le malate de sodium. Mais ces exceptions sont presque toujours dans une seule catégorie. On peut trouver parmi les corps à fonction alcoolique des substances qui ne favorisent pas l'oxydation, tandis que parmi ceux qui ne possèdent pas cette fonction, je n'ai pu mettre en évidence, du moins en milieu alcalin un seul corps qui ait cette propriété.

Je montrerai plus loin comment on peut se représenter le mécanisme de ces oxydations.

CHAPITRE II

OXYDATION DU CÉRIUM EN MILIEU ACIDE

A. Job (1) a montré dans son étude de la réaction de l'eau oxygénée sur les sels cériques en solution acide, que le cérium^{IV}, avant de passer à l'état de sel de Ce^{III} passe par l'état percérique.

Il en donnait comme preuve la légère et fugace coloration rouge qui entoure la goutte de réactif tombant dans la solution cérique, et la décoloration immédiate de la solution qui est au voisinage de cette goutte. Il proposa le mécanisme suivant :



puis le cérium^{VI} réagit sur le CeO² non transformé suivant :



ce qui correspond bien à l'équation globale.



J'ai pu mettre en relief d'une façon plus concrète en obtenant des solutions suffisamment stables pour y caractériser le degré percérique, le processus précédent qui répond bien aux propriétés autoxydatrices du cérium.

On sait depuis longtemps que les sels cériques en solution acide sont des agents d'oxydation très énergiques. Job a proposé le nitrate et le sulfate cériques pour remplacer le permanganate de potassium là où ce réactif ne peut servir. Plus récemment, Willard et Young (40) et Furman et ses collaborateurs (41) ont employé d'une façon systématique le sulfate cérique en solution sulfurique pour l'oxydation de nombreuses substances minérales et organiques.

On a employé le nitrate cérique pour oxyder les alcools. A. Muller (42) en dissolvant le cérinitrate d'ammonium, a

remarqué que la solution devenait d'un rouge très intense; il était intéressant de rechercher à quoi était due cette coloration rouge attribuée, d'ordinaire, aux sels percériques.

Deux séries de faits m'ont amené à la considérer comme vraiment due au degré percérique. On verra par le tableau ci-après, la différence de coloration que prennent les sels organiques déjà mentionnés, selon qu'ils sont traités par le céricarbonate de sodium ou le cérinitrate d'ammonium ou le sulfate cérrique en solution sulfurique. Dans le premier cas, on a une solution jaune, analogue à celle qu'on obtient en dernière analyse par oxydation, en milieu alcalin. Par contre en milieu acide, on peut caractériser le degré percérique

*Action comparée des céricarbonate de sodium
et cérinitrate d'ammonium sur divers corps organiques.*

Substances	Action de $\text{Ce}(\text{Co}^3)_5\text{Na}^6$	Réaction de H^2O^2	Action de $\text{Ce}(\text{No}^3)_6\text{Am}^2$	Réaction de H^2O^2
Alcools :				
méthylrique . .	rien	lég. color.	sol. rouge odeur aldhéhyde	préc. rouge
éthylrique. . .	rien	»	»	»
glycérine. . .	sol. jaune	col. rouge	»	»
glucose . . .	»	»	rien	»
mannite . . .	»	»	rien	»
Sels de Na :				
d'ac. acétique .	sol. jaune	préc. rouge	sol. jaune	»
lactique . . .	»	sol. rouge	sol. rouge	»
succinique . .	rien	»	préc. blanc	»
oxalique . . .	rien	préc. brun	préc. brun	décolorat.
malonique. . .	rien	rien	préc. blanc	»
tartrique . . .	col. jaune	sol. rouge	sol. rouge	préc. rouge
malique . . .	»	»	»	»
citrique . . .	»	»	»	»
cinnamiq. . .	rien	rien	préc. blanc- jaunâtre	»
benzoïque. . .	»	»	»	»
salicylique . .	sol. rouge sang	»	préc. noir sol. rouge	préc. noir
sulfo-salic. . .	rien	rien	préc. gris préc. blanc col. rouge	rien
picrique . . .	sol. jaune	»	préc. jaune	rien

par quelques réactions simples, mais ne permettant pas facilement d'opérations quantitatives.

Les résultats consignés dans ce tableau sont significatifs : chaque fois que nous avons un sel à fonction alcool ou phénol, ou une substance alcoolique, nous voyons que lorsqu'on fait réagir sur eux du cérinitrate d'ammonium nous obtenons une coloration rouge. Cette teinte rouge va en s'affaiblissant graduellement jusqu'à donner enfin une solution incolore. Prenons l'exemple de l'alcool méthylique. On peut mettre en évidence la formation d'aldéhyde, puis, lorsque la solution est devenue incolore, on trouve des cristaux de nitrate céreux et de nitrate d'ammonium. L'ammoniaque précipite, des sels percériques, un hydrate jaune orange. C'est cet hydrate que nous précipitons dans ce cas.

Un exemple plus typique est celui de la glycérine. Le cér碳酸ate s'y dissout très bien. Si nous y ajoutons de l'eau oxygénée, nous provoquons l'apparition d'une teinte rouge. Nous pouvons ajouter H^2O^2 jusqu'à ce que tout le cérium soit transformé en peroxyde. A ce moment, l'hydrate orangé précipite. Lorsque nous prenons la solution de $[Ce(NO^3)^6]Am^2$ dans la même substance et que nous ajoutons H^2O^2 , cet hydrate précipite sur le champ, montrant ainsi que le degré percérique est déjà atteint.

J'ai pu ainsi dans un autre cas mettre en évidence la formation du degré percérique en faisant réagir le cérinitrate d'ammonium sur le tartrate de sodium. Je traitai par l'alcool la solution rouge obtenue. J'obtins deux couches dont l'une, rouge intense, fut séparée de l'autre au moyen d'une boule à brome. Cette solution rouge, traitée par l'acide nitrique, dégagée de l'oxygène, ce qui est une autre caractéristique des sels percériques.

Un autre exemple intéressant d'oxydation du cérium en milieu acide est la dissolution des cér碳酸ates alcalins par les acides organiques. J'ai dissous le cér碳酸ate dans un certain nombre d'acides organiques. Là encore j'ai remarqué

la différence très nette qui sépare les acides-alcools ou phénols et les acides simples. Ainsi, les acides tartrique, malique, lactique et citrique donnent des solutions rouges alors que leurs sels alcalins dissolvent le même sel en donnant une solution jaune. Les autres acides donnent, quelques-uns au moins, une coloration rouge très fugace, et comme terme final un sel cérique.

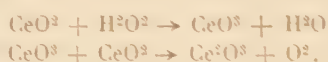
On peut rapprocher cette observation du fait que Willard et Young (43) signalent à propos de l'oxydation des acides organiques par le sulfate cérrique en solution sulfurique. Ainsi, ils ont pu oxyder les acides tartrique, malique, glycolique, citrique et aussi l'acide malonique qui est un de ceux pour lesquels on observe une légère coloration rouge. Ils n'ont pu oxyder les acides formique, acétique, succinique, tandis que les acides benzoïque et salicylique, comme je l'ai constaté, ne sont oxydés que dans une certaine mesure. C'est ainsi que le benzoate de sodium donne un précipité jaune clair lorsqu'il est traité par le cérinitrate d'ammonium, et que le salicylate de sodium, dans les mêmes conditions, donne un précipité noir et une solution rouge très foncée, mais dont le résultat final est du salicylate cérique impur.

On voit donc par les observations précédentes le rôle de premier plan que jouent les oxhydriles alcooliques ou phénoliques, rôle que Sénéchal et Colin (44) ont déjà signalé à propos de l'oxydation du cobalt. La tendance à l'oxydation paraît dépendre du nombre et de la nature des groupes OH de la molécule organique.

Avant d'aborder la discussion de ces faits, j'ai voulu m'assurer d'un facteur des plus importants, à savoir que c'est bien l'oxygène qui intervient dans ces oxydations. Pour cela, j'ai fait réagir en atmosphère d'azote une solution sulfurique de sulfate cérrique, qui avait bouilli pendant une dizaine de minutes, sur une solution, bouillie dans les mêmes conditions, de tartrate alcalin. On ne remarque alors aucune coloration rouge et la solution contenue dans un flacon bouché ne s'altère pas.

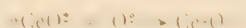
Un autre exemple, caractéristique, en raison de la grande instabilité du produit mis en cause, nous est fourni par la solution oxalique de cérium-nate de sodium. J'ai pu conserver pendant quelques mois, dans un flacon bouché, une solution percérique d'oxalate de cérium en la tenant à l'abri de l'air et aussi de la lumière.

On ne saurait donc mettre en doute, dans de telles conditions, l'action de l'oxygène, et, quel que soit le mécanisme envisagé pour expliquer la réaction, il faudra avoir recours à lui. Nous pouvons donc affirmer que le passage de Ce^{IV} à Ce^{III} se fait par l'intermédiaire de Ce^{VI} et donne lieu à une autoxydation, conformément à la réaction de l'eau oxygénée sur les sels cériques en milieu acide, réaction qui peut s'écrire d'après Job :

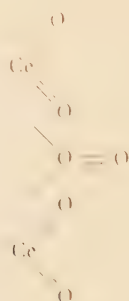


On voit que pour l'obtention d'un sel percérique un atome de cérium fixe un atome d'oxygène.

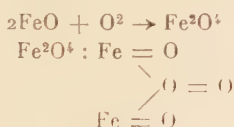
Si nous admettons avec tous les auteurs qui se sont occupés de l'autoxydation, que l'oxygène agit dans ce phénomène par sa molécule O^2 , nous pouvons écrire, comme dans le cas du cobalt, du fer et du manganèse :



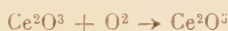
qui peut s'écrire :



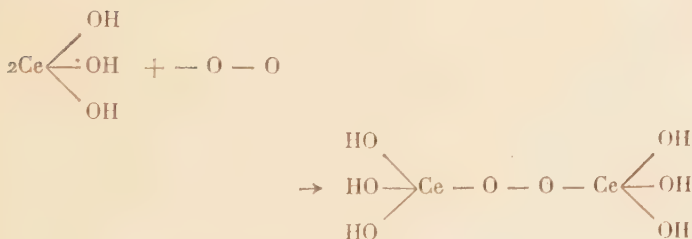
tout comme celui de fer qui, selon l'équation :



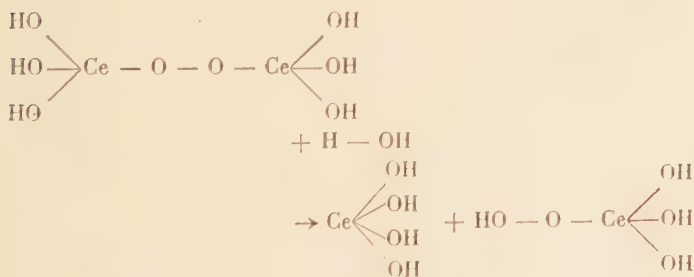
La formule de ce peroxyde répond en outre au schéma que Job donne de l'autoxydation des sels céreux :



ou :



qui est du type $\text{Ce}^2\text{O}^5 3\text{H}^2\text{O}$, qui décomposé par l'eau :

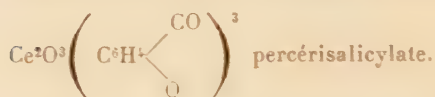
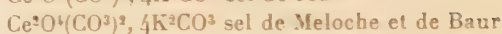
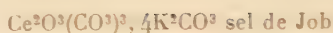


ce dernier étant l'hydroperoxyde de CeO^3 .

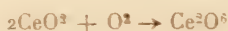
Ceci expliquerait pourquoi les sels percériques isolés jusqu'à ce jour ont une formule du type :



représentée par :



L'autoxydation est donc la règle générale de ces phénomènes. Et elle se fait suivant la réaction :



l'oxygène de l'air étant l'agent principal. Mais en milieu acide, ce peroxyde n'a guère de chance de subsister. Il est décomposé par l'acide libre, qui doit donner alors de l'eau oxygénée, elle-même décomposée en eau et oxygène. On ne saurait concevoir dans ces conditions, et même en milieu alcalin, la formation primaire d'eau oxygénée. A. Job a montré par une raison simple à propos de l'oxydation du cobalt et du manganèse que la thèse qu'il soutenait résistait mieux en face de l'expérience que celle d'Engler (5). De plus J. Meyer (36) fait remarquer que H^2O^2 ne se comporte aucunement comme un dérivé hydroxylé, comme le supposait Engler. Il ne se forme pas par l'union de deux oxydryles, et il a des propriétés réductrices, ce qui s'explique

ainsi que sa facile décomposition, par la formule $\text{O} = \text{O} \begin{array}{c} \swarrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array}$.

Il serait difficile d'admettre, surtout en milieu acide, qu'un peroxyde se forme aux dépens de H^2O^2 et soit stable dans ces conditions. Il paraît plus logique d'admettre que c'est d'abord le peroxyde qui se forme et qui est ensuite décomposé par l'acide pour donner H^2O^2 . Lorsque le peroxyde est formé en présence de H^2O^2 , c'est l'oxygène provenant de la décomposition de celui-ci qui agit.

Ce peroxyde est lui-même décomposé en réagissant sur le sel cérique non peroxydé, pour donner finalement un sel céreux et de l'oxygène non actif.

Ces réactions se passant entre des molécules qui, suivant le terme adopté par Moureu et Dufraisse, sont activées et partant, assez rares, n'apparaissent pas toujours avec une netteté suffisante pour qu'on les mette en évidence. Il faut souvent observer les réactions de très près pour les apercevoir. C'est ainsi que la réaction de l'eau oxygénée sur les sels cériques en solution acide ne présente généralement que l'état initial et l'état final de la réaction, à savoir l'état cérique et l'état céreux.

En poussant rapidement la peroxydation et en évitant toute trace d'accepteur capable de ramener le cérium à l'état céreux, A. Job a pu isoler le percéricarbonate de potassium. Il existe un autre moyen de faire persister l'état percérique. Les acides-alcools et les acides-phénols nous le présentent. Lorsque le sel cérique, en solution acide, réagit sur les alcools ou les acides-alcools, nous avons vu qu'il y a peroxydation.

Le degré percérique qui est encore moins *électropositif* que le degré cérique a tendance à former des complexes internes en saturant les groupes OH des alcools et des acides-alcools. Le cérium^{VI}, dissimulé dans le complexe, peut résister beaucoup plus longtemps que lorsque, étant isolé, il est à la merci du premier réducteur qu'il rencontre. L'existence du salicylate percérique et des nombreuses solutions percériques dont j'ai pu constater l'existence témoigne en faveur de cette présomption, alors qu'avec d'autres sels organiques, on semble passer sans transition du degré cérique au degré céreux. On voit de plus, avec Sénéchal et Colin, que non seulement le nombre, mais la nature des groupes OH et aussi, dirons-nous, la place qu'elles occupent dans la molécule, jouent un rôle de premier plan dans l'oxydation.

En résumé, en milieu alcalin, le cérium^{III} passe directe-

ment, sous l'action de l'oxygène, à l'état de Ce^{VI} . Si aucun accepteur ne vient troubler la réaction, il y demeurera : c'est le cas des carbonates percériques.

S'il y a un accepteur avec lequel il puisse former un complexe cérrique interne, comme c'est le cas pour le salicylate, nous pourrions avoir des sels cérriques stables.

En milieu acide l'action d'un réducteur, combinée à celle de l'oxygène, fait passer Ce^{IV} à Ce^{VI} . Les chances de stabilité des sels de Ce^{VI} sont peu nombreuses. Puis, Ce^{VI} réagit sur Ce^{IV} pour donner Ce^{III} en même temps que de l'oxygène se dégage qui oxyde l'accepteur.

QUATRIÈME PARTIE

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Je me suis attaché, au cours de ces recherches, à étudier les trois degrés ordinaires d'oxydation du cérium et à montrer leur interdépendance.

Je me suis d'abord occupé des produits de la réaction des sels cérîques sur les carbonates alcalins. La formation de complexes dans ces conditions est un fait très général que j'ai mis en évidence. Dans le cas du carbonate de sodium j'ai pu isoler le carbonate complexe qui se forme alors. La dissimulation du cérium à ses principaux réactifs, l'étude des propriétés chimiques et physiques du cérîcarbonate de sodium que j'ai obtenu cristallisé m'ont fait voir qu'il s'agissait réellement d'un complexe, imparfait sans doute, mais qui peut se prêter à des réactions de double décomposition.

Etudiant ensuite l'hydrolyse de ce complexe, j'ai pu mettre en évidence l'existence de deux hydroxycarbonates cérîques différents de celui qui a donné naissance au cérîcarbonate de sodium. L'existence de ces deux carbonates basiques permet d'écrire l'équation qui représente l'hydrolyse de ce sel. La formule d'un de ces hydroxycarbonates s'accorde avec celle que l'on avait déjà trouvée par la décomposition thermique du carbonate céreux comme du percérîcarbonate de potassium.

Le cérîcarbonate de sodium est isomorphe avec le thori-carbonate correspondant. J'ai pu faire syncrystalliser ces

deux corps. Les relations très étroites que présentent le cérium quadrivalent et le thorium sont une fois de plus mises en évidence.

Le zirconium, le celtium et le titane donnent aussi des réactions analogues à celles du cérium quadrivalent et du thorium avec les carbonates alcalins.

L'étude du tartrate céreux m'a conduit à caractériser d'abord les deux variétés qu'il peut présenter : l'une amorphe, l'autre cristallisée. Soluble dans les acides halogénés, il peut donner des sels acides bien cristallisés que j'ai pu isoler dans les cas de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique. Le tartrate céreux réagit sur l'acide tartrique pour donner l'acide cérotartrique analogue à l'acide bismuthotartrique et aux tartrates acides de gadolinium et d'euporium. Cet acide cérotartrique donne un sel de sodium. L'étude de l'acide et de son sel de sodium laissent à penser que nous sommes en présence de véritables complexes dans lesquels le cérium trivalent aurait une coordinence six.

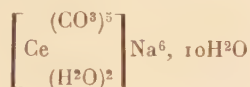
La solubilité du tartrate céreux dans les tartrates alcalins et dans les alcalis m'a permis d'étudier la peroxydation du cérium en présence de sels alcalins d'acides-alcools et d'acides-phénols. J'ai pu isoler, au cours de cette étude, deux composés bien cristallisés : l'un cérique, le céritartrate de potassium, l'autre percérique, le salicylate percérique. J'ai pu aussi distinguer l'action des sels cériques, en solution acide, sur les sels des différents acides organiques et sur les alcools. Les sels d'acides-alcools et d'acides-phénols, de même que les alcools, traités par un sel cérique donnent des solutions percériques. Les sels d'acides dans lesquelles les fonctions alcool ou phénol font défaut réduisent instantanément les sels cériques. On remarque une fois de plus l'action du groupe hydroxyle qui semble favoriser l'existence des complexes d'oxydation. De même, en milieu alcalin, on ne peut peroxyder le cérium que lorsqu'il est en solution avec un sel

alcalin d'acide alcool. On peut tenter d'expliquer ce fait par l'existence d'un complexe interne facilement autoxydable.

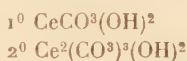
Au cours de ces recherches j'ai isolé les corps qui suivent qui n'avaient pas encore été préparés ou que j'ai obtenus par des procédés nouveaux :

I. SELS CÉRIQUES

Céricarbonate de sodium



Hydroxycarbonates cériques

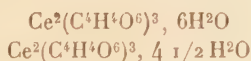


Céritartrate de potassium



II. SELS CÉREUX

Tartrates céreux



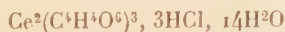
Tartrate acide céreux ou acide cérotartrique



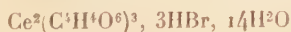
Cérotartrate de sodium



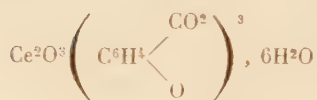
Chlorotartrate céreux



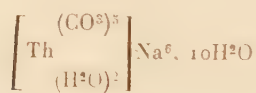
Bromotartrate céreux



III. SALICYLATE PERCÉRIQUE



IV. THORICARBONATE DE SODIUM



BIBLIOGRAPHIE

1. G. ALLARD. Résultats non encore publiés.
2. H. ANDRIEUX. *Ann. Chimie*, 10^e série, t. XII, p. 423, 1929.
3. P. T. CLÈVE. *B. Soc. chim.*, 2^e série, t. XLIII, p. 53, 1885.
4. A. JOB. *Ann. Chimie et Phys.*, 7^e série, t. XX, p. 230, 1900.
5. ENGLER. *Ber. D. Chem. G.*, t. XXXVI, p. 2650, 1903.
6. BAUR. *Z. f. anorg. Chem.*, t. XXX, p. 251, 1902.
7. PISSARRJEWSKI. *Z. f. anorg. Chem.*, t. XXXI, p. 359, 1902.
8. MELOCHE. *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXXVII, pp. 2338 et 2645, 1915.
9. BÜDMAN. *Ber. D. Chem. G.*, t. XXXI, p. 1237, 1898.
10. G. URBAIN et LACOMBE. *C. R.*, t. CXXXI, pp. 568 et 820, 1903, t. CXXXVIII, p. 84, 1904.
11. R. J. MEYER et JACOBY. *Ber. D. Chem. G.*, 33, p. 2135, 1900. *Z. f. anorg. chem.*, 27, 359, 1901.
12. CUTTICA et TOCCHI. *Gazz. chim. ital.*, 54, p. 628, 1924.
13. FERNANDÈS. *Gazz. chim. ital.* 55, p. 290, 1925.
14. CUTTICA et BUONAMICI. *Gazz. chim. ital.* 53, pp. 761-768, 1923.
15. SCAGLIARINI. *Atti R. Accad. Lincei*, [6], t. IV, p. 204, 1926.
16. GOLDSCHMIDT et THOMASSEN. *Chem. Abst.*, t. XVII, p. 1609, 1923.
17. PREISS et DUSSIK. *Zeit. f. anorg. Chem.*, 131, pp. 275-286, 1923.
18. ORDWAY. *Am. J. of Science*, 2^e série, 26, p. 205, 1858.
19. SPENCER. *J. Chem. Soc.*, t. CVII, p. 1265, 1915.
20. P.-T. CLÈVE. *B. Soc. chim.*, 21, p. 115, 1874.
21. ROSENHEIM, SAMTER et DAVIDSOHN. *Z. f. anorg. Chem.*, 35, p. 424, 1903.
22. MANUELLI et GASPARINETTI. *Gazz. Chim. ital.*, 32, p. 523, 1903.
23. Mlle M. MARQUIS et MM. G. et P. URBAIN. *C. R.*, t. CLXXX, p. 1377, 1925.
24. V. AUGER. *C. R.*, t. CLXXVII, p. 1302, 1923.
25. CZUDNOVICZ. *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXXII, p. 277, 1861.
26. HOLMBERG. *Z. f. anorg. Chem.*, t. LIII, p. 86, 1906.

27. RIMBACH et SCHUBERT. *Z. f. phys. Chem.*, 67, p. 183, 1909.
 28. A. JOB. *C. R.*, t. CLII, p. 265, 1911.
 29. A. JOB. *C. R.*, t. CXXVI, p. 246, 1898.
 30. WEINLAND et HENRICHSSEN. *Ber. D. Chem. G.*, 56, p. 528, 1923.
 31. ROSENHEIM et VOGELSANG. *Z. f. anorg. Chem.*, t. XLVIII, p. 205, 1906.
 32. P. B. SARKAR. *Ann. Chimie.*, t. VIII, p. 207, 1927.
 33. TELLE, *Arch. d. pharm.*, t. CCXLVI, p. 484, 1909.
 34. J. A. RAS. Ueber die Salze der Seltenen Erden mit der Apfelsäure. *Inaug. Dissert. Zürich*, 1914.
 35. HARTLEY. *Phil. Trans.*, 1884.
 36. J. MEYER. *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 278, 1905.
 37. MOUREU et DUFRAISSE. 2^e *Congrès de Chimie Solvay*, p. 524,
 38. A. JOB. *C. R.*, t. CXXXIV, p. 1052, 1901.
 39. BARBIERI. *Atti R. Accad. Lincei*, t. XXIII, p. 47, 1914.
 40. WILLARD et YOUNG. *J. Am. Chem. Soc.*, t. L, p. 1322, 1928.
 41. FURMAN. *J. Am. Chem. Soc.*, t. L, p. 755, 1928.
 42. A. MÜLLER. *Z. f. anorg. Chem.*, t. XLIII, p. 320, 1905.
 43. WILLARD et YOUNG. *J. of Am. Chem. Soc.*, t. LII, p. 132, 1930.
 44. SÉNÉCHAL et COLIN. *C. R.*, t. CLVI, p. 625, 1913.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Potentiels d'oxydation et de réduction.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

